

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Offenkettige Nitramine als potentielle  
Ersatzstoffe für  
Cyclotrimethylen-trinitramin (RDX)**

vorgelegt von  
Alexander Penger  
aus  
Moosburg a. d. Isar

2011



## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Herrn Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 22. September 2011

*Alexander Penger*

Alexander Penger

Dissertation eingereicht am	22. September 2011
1. Gutachter:	Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE
2. Gutachter:	Apl.-Prof. Dr. Konstantin KARAGHIOSOFF
Mündliche Prüfung am	24. Oktober 2011





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2008 bis September 2011 am Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

angefertigt.



*Man darf nie aufhören, lernen zu wollen.  
Gefährlich wird es erst, wenn du glaubst, dass du schon alles weißt.*

Clint EASTWOOD



## **Danksagung**

Mein Dank geht zu allererst an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. T. M. Klapötke für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die herausfordernde und interessante Themenstellung, die gute Betreuung, uneingeschränkte Unterstützung, sowie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Freiheiten bzgl. der Forschung. Für die finanzielle Unterstützung, die Teilnahme an Fortbildungskursen, sowie den Besuch zahlreicher Konferenzen möchte ich meine Dankbarkeit für das in mich gesetzte Vertrauen aussprechen.

Herrn Apl.-Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation danken, sowie für die Unterstützung und zahlreiche sehr hilfreiche sowie motivierende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Evers, em. gilt mein Dank für die enthusiastische Durchführung der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, sowie deren Auswertung. Herrn Akad. ORat Dr. Burkhard Krumm möchte ich für seinen Rat bei sicherheitsrelevanten Fragen danken, für seine Fussballkompetenz, sowie sehr interessanten Einblicken in die Korrektur des AC1-Praktikums. Frau Irene Scheckenbach danke ich für die organisatorische Abwicklung und ihre stete Hilfsbereitschaft. Herrn Dr. Arno Hahma und Oliver Pham, sowie der Firma *Diehl Defence Holding GmbH* gilt mein Dank für die Darstellung, Charakterisierung und Untersuchung der polymergebundenen Explosivstoff-Formulierung von APX. Für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und eine motivierende Arbeitsatmosphäre möchte ich Marcos Kettner, Dr. Franz Martin, Anian Nieder, Sebastian Rest, Dr. Stefan Sproll, Dr. Xaver Steemann, Dr. Jörg Stierstorfer und Dr. Karina Tarantik danken. Dr. Jan M. Welch danke ich für das Anlernen im Umgang mit Explosivstoffen. Für das Korrekturlesen der Dissertation möchte ich Thomas Altenburg und Sebastian Rest, für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen Camilla Evangelisti und Sebastian Rest meinen Dank aussprechen. Norbert Mayr und Richard Moll gilt mein Dank für die schnelle Hilfe bei Computerproblemen. Meinen Laborkollegen Andreas Eckart, Andreas Preimesser, Susanne Scheutzwow und Stefanie Schöneberger möchte ich für die gute Zusammenarbeit und einen kurzweiligen Laboralltag, sowie Stefan Huber für die Bestimmung der Sensitivitäten danken. Der gesamten X-Ray Mannschaft gilt mein Dank für die Geduld bei der Messung und Lösung von schwierigen Einkristallen. Besonders möchte ich mich bei meinen Bachelor-Studenten, F-Praktikanten und Master-Studenten für die sehr guten Resultate bedanken: Thomas Altenburg, David del Castillo, Eike Eschenröder, Maximilian Heining, Carolin Pflüger, Torben Schlücker und Florian Zischka.

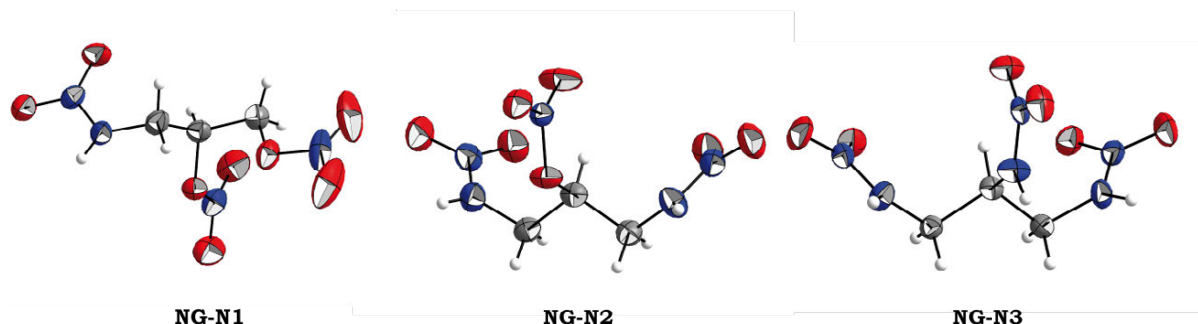
Marius Schulte und Xaver Wurzenberger möchte ich für die jahrelange Freundschaft und den gemeinsamen Weg durch das Chemie-Studium danken. Besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne deren Rückhalt diese Arbeit und vieles mehr nicht möglich gewesen wäre, genauso wie meinen Schwiegereltern. Abschließend möchte ich Elisabeth Heigl für ihre Geduld, ihr verständnisvolles Wesen, den grenzenlosen Rückhalt, ihre Unterstützung in schwierigen Situationen, sowie für ihre Liebe danken.



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger energetischer Materialien mit dem Ziel, den heutzutage in diversen Formulierungen verwendeten Explosivstoff RDX (Cyclotrimethylentrinitramin) zu ersetzen. Zur Modifizierung der für einen Explosivstoff relevanten Kenngrößen wie Thermostabilität, Empfindlichkeit gegenüber äußerer Stimuli und Materialdichte wurden eine Reihe von Substanzen auf ihre Eignung überprüft. Neben dem Aufbau Nitroglycerin-verwandter Systeme und der Synthese von Explosivstoffen auf Basis einer Dinitromethyleneinheit, wurde der Fokus dieser Arbeit auf die Untersuchung offenkettiger Nitramine gelegt, welche durch nitrierte Heterozyklen derivatisiert wurden. Da die Leistungsparameter eines Explosivstoffes indirekt mit den Sicherheitskriterien korrelieren, ist zwischen Hochleistungsexplosivstoffen und thermostabilen insensitiven Explosivstoffen mit reduzierten Leistungsparametern zu unterscheiden.

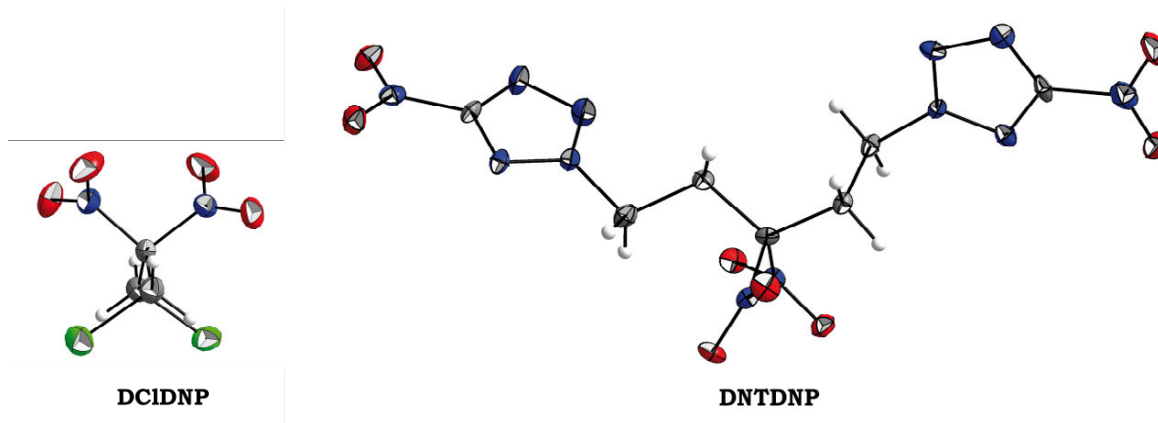
Ausgehend von Nitroglycerin wurden durch schrittweise Substitution der Nitratesterfunktionen mit Nitraminfunktionen die primären Nitramine **NG-N1** (1-Nitramino-2,3-dinitroxypropan), **NG-N2** (1,3-Dinitramino-2-nitroxypropan) und **NG-N3** (1,2,3-Trinitramino-propan) dargestellt und vollständig charakterisiert. Durch Einführung der N-H-Funktionen werden Materialdichte und Leistungsparameter verbessert und zugleich die Sensitivität gegenüber äußerer Stimuli drastisch reduziert. Speziell **NG-N1** zeigt aufgrund der Energie absorbierenden Schichtstruktur hochinteressante Materialeigenschaften mit einer Schlagempfindlichkeit von  $> 14 \text{ J}$  und einer berechneten Detonationsgeschwindigkeit von  $8524 \text{ m s}^{-1}$  bei  $1.799 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Eignung von **NG-N1** als energetischer Binder in Schmelz-Gieß-Anwendungen wurde durch eine detaillierte Betrachtung der Stabilität im geschmolzenen Zustand bestätigt.



**Abbildung 1:** Molekülstrukturen von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**.

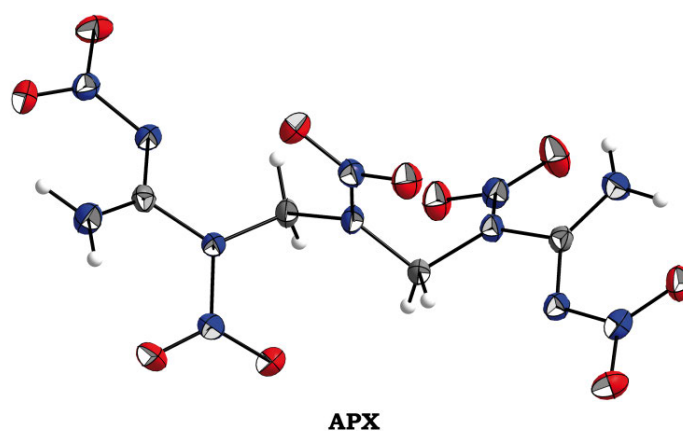
Untersuchungen zur Reaktivität von **DCIDNP** (1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan) bzgl. nucleophiler Agenzien zeigten, dass eine direkte Substitution mit diversen Azidquellen nicht möglich ist. Durch Verlängerung der Alkylkette um eine Methyleneinheit, konnten ausgehend von 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan die neuartigen Azido-, Nitroxy- und

5-Nitrotetrazolyl, substituierten Explosivstoffe dargestellt werden. Während erstere als energetische Plastifizierer in Formulierungen von Interesse sind, ist **DNTDNP** (1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan) mit einer berechneten Detonationsgeschwindigkeit von  $8349 \text{ m s}^{-1}$  bei  $1.759 \text{ g cm}^{-3}$  und einer Schlagempfindlichkeit von  $> 30 \text{ J}$  als insensitives Füllmaterial von Relevanz.



**Abbildung 2:** Molekülstrukturen von **DCIDNP** und **DNTDNP**.

Desweiteren wurde das Augenmerk auf die Chemie des N,N'-Dinitroguanidin in Form seiner Salze, sowie der alkylierten Derivate gelegt. Die Inkompatibilität gegenüber stark nucleophilen Agenzien konnte für die stickstoffreichen Salze, welche eine Hydrazineinheit besitzen, aufgezeigt werden. Während die weiteren stickstoffreichen Salze im Vergleich mit N,N'-Dinitroguanidin verbesserte Thermostabilität mit geringerer mechanischer Empfindlichkeit kombinieren, zeigen die alkylierten Derivate einen gegenläufigen Trend. Der hohe endotherme Charakter der untersuchten N,N'-Dinitroguanidino substituierten offenkettigen Nitramine und die hohen Materialdichten bedingen Leistungsparameter, welche in allen Aspekten RDX überlegen sind. Das Optimum der untersuchten Systeme wurde für **APX** (1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan) gefunden, welches bei



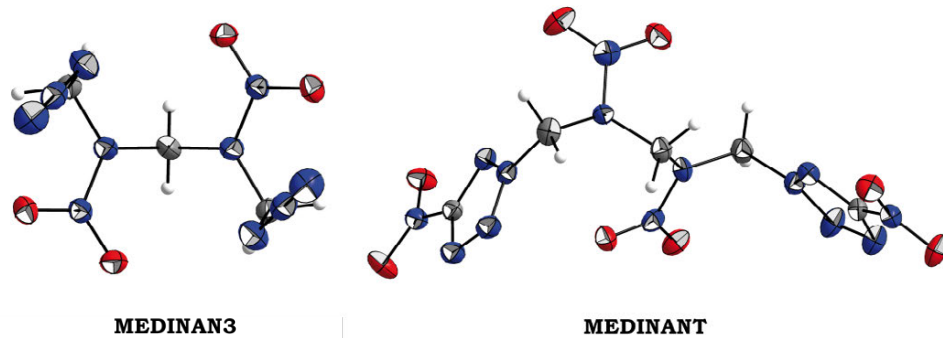
**Abbildung 3:** Molekülstruktur von **APX**.

einer Materialdichte von  $1.911 \text{ g cm}^{-3}$  eine berechnete Detonationsgeschwindigkeit von  $9216 \text{ m s}^{-1}$  aufweist. Die thermische Stabilität beträgt, bedingt durch die zwitterionische

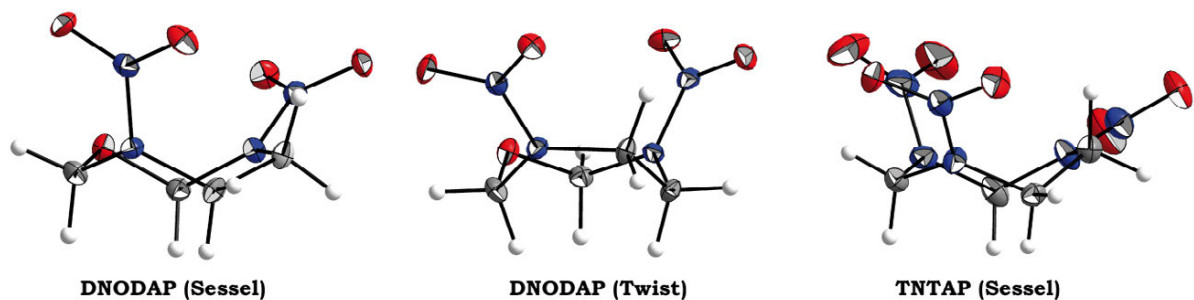


Struktur, 174 °C, während Empfindlichkeiten gegenüber Schlag mit > 3 J, Reibung mit > 80 N und elektrostatischer Initiierung mit > 0.1 J bestimmt wurden. Zur Desensibilisierung wurden Formulierungen von **APX** in polymergebundener Form untersucht, wobei durch die Inkorporation von Weichmachern die Schlagempfindlichkeit auf > 9 J reduziert werden konnte.

Um den Einfluss einer Alkylnitraminkette auf die energetischen Eigenschaften der Explosivstoffe zu untersuchen, wurden ausgehend von 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan und 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan die Azido- bzw. 5-Nitrotetrazolyl substituierten Derivate synthetisiert und charakterisiert. Obgleich der verbesserten thermischen Stabilität weisen die diskutierten Nitramine extreme Sensitivitäten gegenüber Schlag- und Reibeinitierung auf (**MEDINAN3**: > 1 J, > 36 N, **MEDINANT**: > 3 J, > 56 N), wodurch ihre Verwendung in Reinsubstanz limitiert sein dürfte. In Folge der Hydrolysereaktion von 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan konnte 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**DNODAP**) vollständig beschrieben werden, wobei mittels Pulverdiffraktometrie eine Phasenumwandlung aufgeklärt werden konnte, welche eine Anwendung der Substanz als energetischen Binder ausschließt. In diesem Zusammenhang wurde die Molekülstruktur von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**TNTAP**) aufgeklärt und bzgl. der Aminobiegewinkel mit CL-20 und RDX verglichen.

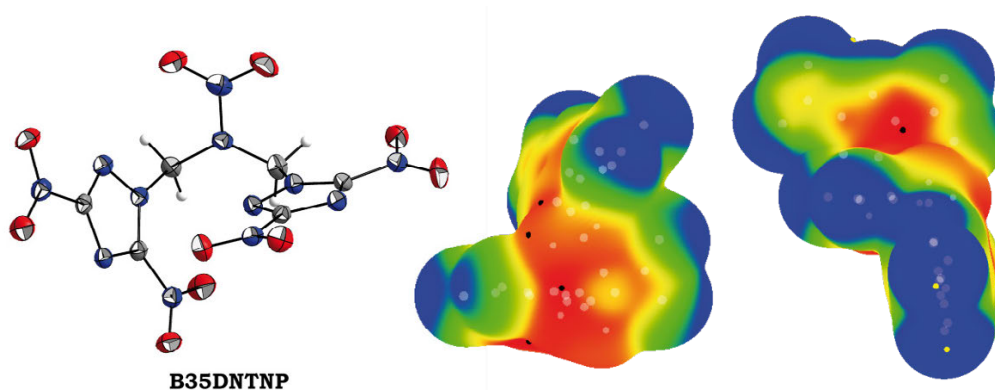


**Abbildung 4:** Molekülstrukturen von **MEDINAN3** und **MEDINANT**.



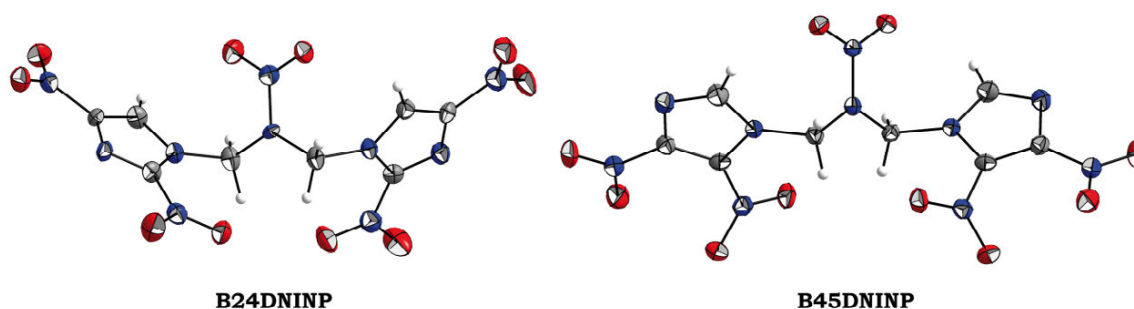
**Abbildung 5:** Molekülstrukturen von **DNODAP** und **TNTAP**.

Durch Derivatisierung von Chloromethylnitraminen mit DNT (3,5-Dinitro-1,2,4-triazol) und NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on) konnten neuartige offenkettige Nitramine dargestellt und charakterisiert werden. Die gesteigerte Schlagempfindlichkeit von **B35DNTNP** (1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropen) mit  $> 1 \text{ J}$  konnte durch Berechnung der elektrostatischen Oberfläche auf die spezielle Konformation der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten zurückgeführt werden.



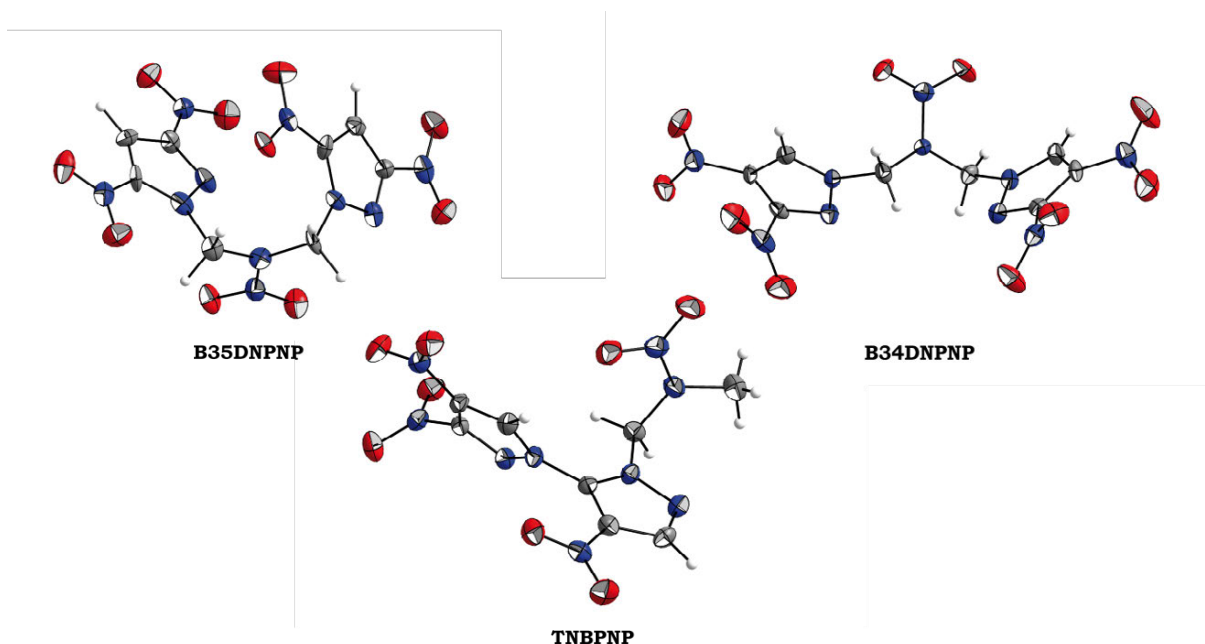
**Abbildung 6:** Molekülstruktur von **B35DNTNP** (links), ESP-Oberflächen der experimentellen Kristallstruktur (mitte) und der berechneten Gasphasenstruktur (rechts).

Durch die Einführung von 2,4-Dinitroimidazolyl- und 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten konnten offenkettige Nitramine dargestellt werden, welche ausgezeichnete Thermostabilitäten mit hohen Leistungsparametern bei niedrigen Sensitivitäten kombinieren. Speziell **B24DNINP** (1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen) ist mit einer thermischen Stabilität von  $257 \text{ °C}$ , einer Schlagempfindlichkeit von  $> 25 \text{ J}$  und einer berechneten Detonations-geschwindigkeit von  $8289 \text{ m s}^{-1}$  bei  $1.841 \text{ g cm}^{-3}$  für diverse Anwendungen im Bereich sicherer Explosivstoffe interessant. Auch das Konstitutionsisomere **B45DNINP** (1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen) zeigt mit einer Thermostabilität von  $234 \text{ °C}$ , einer Schlagempfindlichkeit von  $> 11 \text{ J}$  und einer berechneten Detonationsgeschwindigkeit von  $8437 \text{ m s}^{-1}$  bei  $1.875 \text{ g cm}^{-3}$  vielversprechende Materialeigenschaften. Um hohe Materialdichten und hierdurch hohe Detonationsgeschwindigkeiten zu erreichen, ist eine effiziente Packung notwendig. Während die zentrale Nitraminfunktion einen Kompromiss aus Stabilität und Leistung darstellt, können die an den Heterozyklus gebundenen Nitrogruppen durch Verdrehen aus der Ringebene ohne Stabilitätsverluste für eine effiziente Anordnung in der Kristallstruktur fungieren.



**Abbildung 7:** Molekülstrukturen von **B24DNINP** und **B45DNINP**.

Basierend auf diesem Konzept wurden ausgehend von Chlorometylnitraminen offenkettige Nitramine untersucht, welche mit Dinitropyrazolyl-Substituenten derivatisiert sind. Speziell **B35DNPNP** (1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan) ist mit einer Thermostabilität bis 228 °C, einer Schlagempfindlichkeit von > 8 J und einer berechneten Detonationsgeschwindigkeit von 8257 m s<sup>-1</sup> bei 1.804 g cm<sup>-3</sup> hervorzuheben. Im Falle des konstitutionsisomeren **B34DNPNP** (1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan) ist aufgrund der signifikant unterschiedlichen Anordnung der Dinitropyrazolyl-Ringe die Schlagempfindlichkeit auf > 40 J reduziert, wobei weder die Thermostabilität ( $T_{\text{zer}} = 228$  °C) noch die berechnete Detonationsgeschwindigkeit ( $D = 8290$  m s<sup>-1</sup> bei 1.804 g cm<sup>-3</sup>) negativ beeinflusst werden.



**Abbildung 8:** Molekülstrukturen von **B35DNPNP**, **B34DNPNP** und **TNBPNP**.

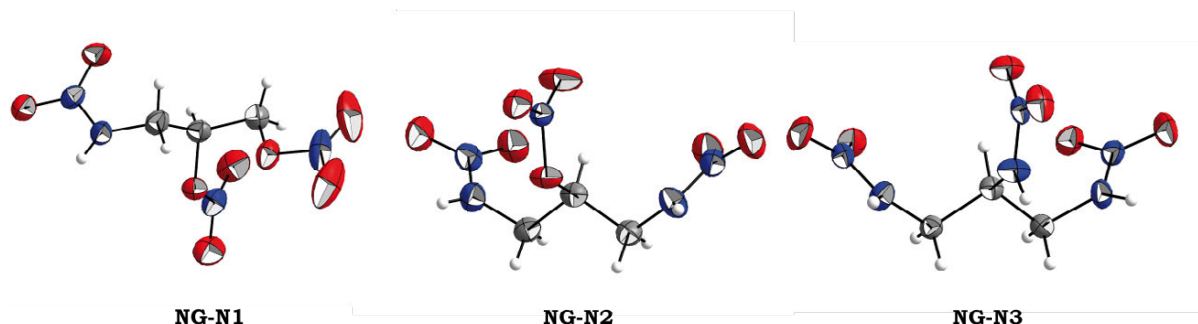
Findet die Alkylierung im 3,4-Dinitropyrazolring an N2-Position statt, so tritt unter Abspaltung von Nitrit eine Folgereaktion auf, welche zu 3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazolyl substituierten Nitraminen führt. Speziell **TNBPNP** (1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan) könnte aufgrund der extremen thermischen Stabilität von 264 °C in Kombination mit einer niedrigen Schmelztemperatur von 133 °C, einer Schlagempfindlichkeit von > 40 J und einer berechneten Detonationsgeschwindigkeit von 8010 m s<sup>-1</sup> bei 1.731 g cm<sup>-3</sup> von potentiellem Interesse für Schmelz-Gieß-Anwendungen sein.



## Summary

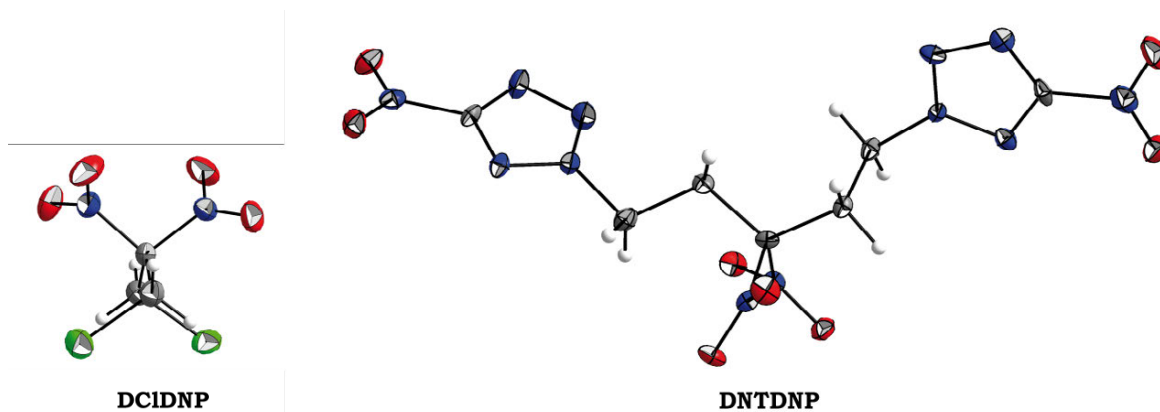
The presented thesis shows the synthesis of novel energetic materials for replacing the commonly used RDX (cyclotrimethylene trinitramine) as explosive. A series of substances were investigated for modifying the energetic properties such as thermal stability, sensitivity towards mechanical stimuli and material density. Apart from nitroglycerine based explosives and substances owing the dinitromethylene unit, the research was focused on the synthesis and characterization of open chained nitramines containing nitrated heterocycles. Unfortunately the detonation performance is inversely correlated with safety criteria. So it might be necessary to differentiate between sensitive high performing explosives and thermostable insensitive explosives with reduced detonation performance.

Regarding nitroglycerine, the successive substitution of nitrate ester groups with primary nitramines **NG-N1** (1-Nitramino-2,3-dinitroxy propane), **NG-N2** (1,3-Dinitramino-2-nitroxy propane) and **NG-N3** (1,2,3-Trinitramino propane) have been synthesized and fully characterized. The implementation of N-H functionalities results in improved material densities and higher detonation parameters. Additionally the sensitivities towards mechanical stimuli are reduced drastically. Especially **NG-N1** shows remarkable properties, such as a detonation velocity of  $8524 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.799 \text{ g cm}^{-3}$ , featuring a reduced impact sensitivity of  $> 14 \text{ J}$ . The suitability of **NG-N1** as energetic binder in melt-cast applications was investigated by investigation of the stability of molten **NG-N1**.



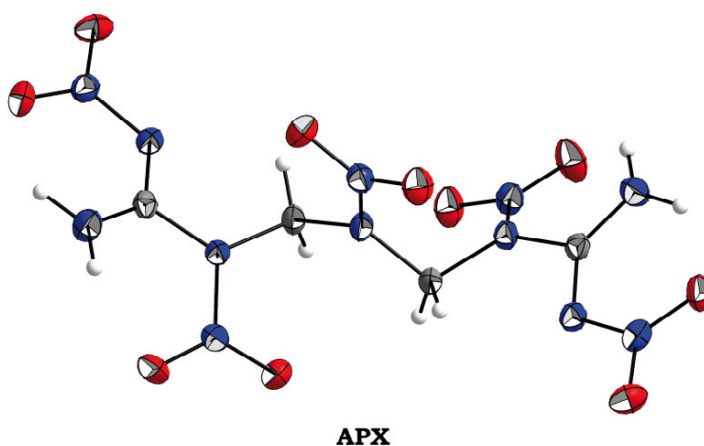
**Figure 1:** Molecular structures of **NG-N1**, **NG-N2** and **NG-N3**.

Investigating the reactivity of **DCIDNP** (1,3-Dichloro-2,2-dinitro propane) towards nucleophilic agents, various azide sources were not capable for substitution reactions. Extending the system towards 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentane the azido, nitroxy- and 5-nitrotetrazolyl substituted explosives have been synthesized. The former compounds may be of interest as energetic plasticizers in formulations, whereas **DNTDNP** (1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitro pentane) could be used as an energetic filler. **DNTDNP** has a detonation velocity of  $8349 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.759 \text{ g cm}^{-3}$ , featuring an impact sensitivity of  $> 30 \text{ J}$ .



**Figure 2:** Molecular structures of **DCIDNP** and **DNTDNP**.

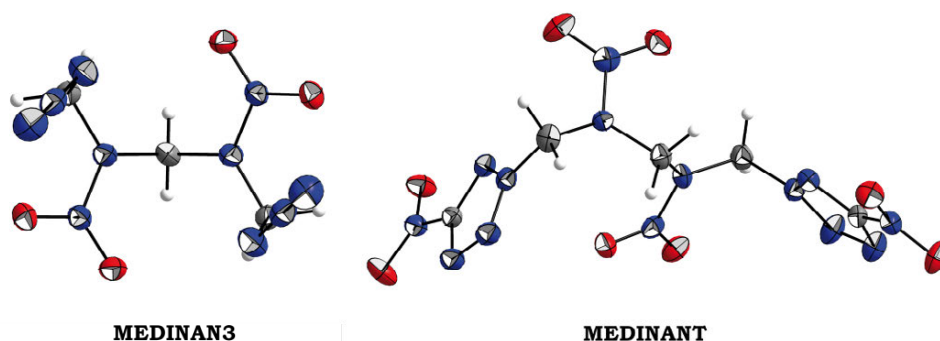
Further advertence was drawn to the chemistry of N,N'-Dinitroguanidine, regarding nitrogen-rich salts and some alkylated compounds. The incompatibility towards strong nucleophiles was shown for nitrogen-rich salts bearing a hydrazine unit. Whereas the nitrogen-rich salts combine improved thermostability and reduced sensitivity, the alkylated derivatives show contrary material properties. The high endothermic character of all investigated N,N'-Dinitroguanidino substituted open chained nitramines in combination with high material densities, results in detonation parameters superior to RDX. The optimum of all investigated systems was found for **APX** (1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitraza heptane) with a calculated detonation velocity of  $9216 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.911 \text{ g cm}^{-3}$ . Due to its zwitterionic character, the compound decomposes at  $174^\circ\text{C}$ . The sensitivities towards mechanical stimuli were determined to be  $\text{IS} > 3 \text{ J}$ ,  $\text{FS} > 80 \text{ N}$ ,  $\text{ESD} > 0.1 \text{ J}$ , which classifies **APX** as a very sensitive energetic material. For desensitizing of **APX**, polymer bonded formulations have been investigated. The incorporation of softening agents to the polymeric matrix reduces the impact sensitivity to  $\text{IS} > 9 \text{ J}$ .



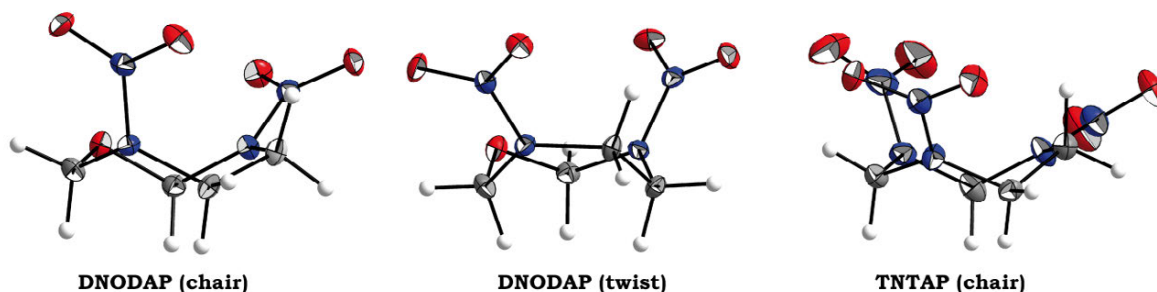
**Figure 3:** Molecular structure of **APX**.

The influence of an alkylnitramine chain towards the energetic properties of open chained nitramines was discussed in detail by investigating the azido and 5-nitrotetrazolyl substituted explosives available from nucleophilic substitution reactions on 1,6-dichloro-2,5-

dinitraza hexane und 1,5-dichloro-2,4-dinitraza pentane. Even though, the thermal stability is improved to some extent, the enormous sensitivity towards impact and friction (**MEDINAN3**: IS > 1 J, FS > 36 N, **MEDINANT**: IS > 3 J, FS > 56 N) may exclude further applications as pure compound. Owing to hydrolyses of 1,6-dichloro-2,5-dinitraza hexane the cyclic nitramine 3,6-dinitro-1,3,6-oxadiazepane (**DNODAP**) was fully characterized. Powder diffraction experiments revealed a phase transition, which makes an application as energetic binder in explosive formulations inappropriate. In this context, the molecular structure of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazepane (**TNTAP**) was elucidated. A comprehensive comparison to RDX and CL-20 regarding structural commonalities of cyclic nitramines is given.



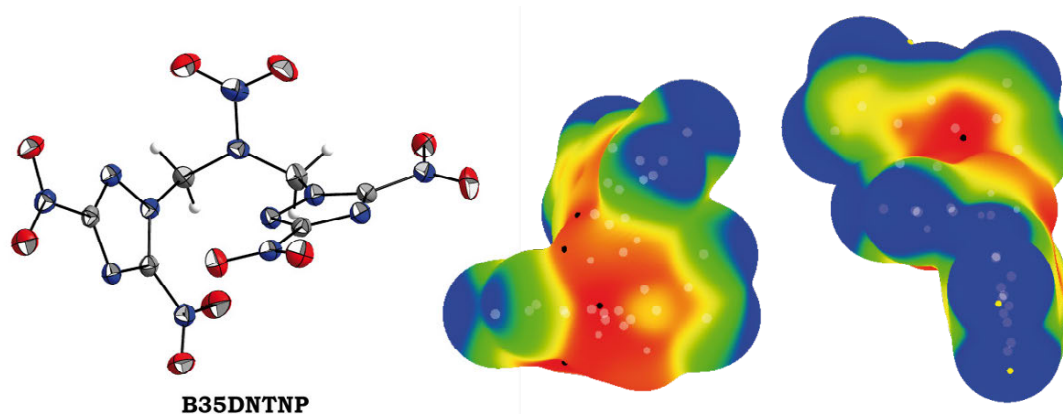
**Figure 4:** Molecular structure of **MEDINAN3** und **MEDINANT**.



**Figure 5:** Molecular structures of **DNODAP** and **TNTAP**.

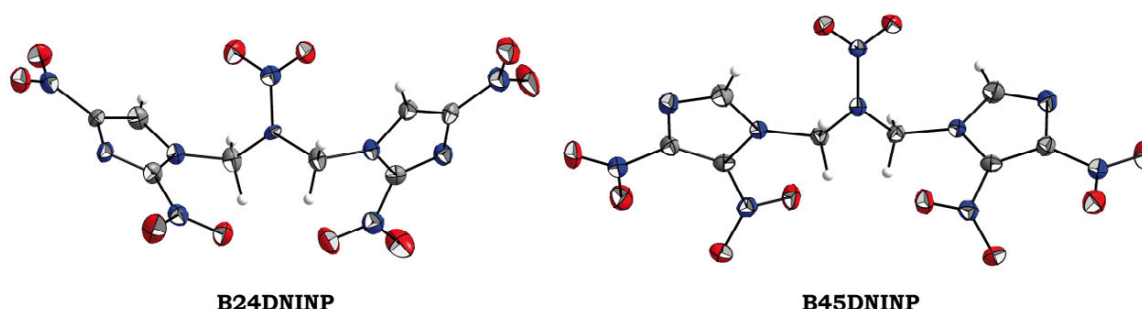
For modifying the explosive properties, chloromethyl nitramines have been reacted with DNT (3,5-dinitro-1,2,4-triazole) and NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-on). The enhanced impact sensitivity of **B35DNTNP** (1,3-bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitraza propane) with > 1 J was investigated by performing quantum-chemical calculations with reference to the electrostatic potential surface. However it could be shown, that the extraordinary conformational assembly of the 3,5-dinitrotriazole moieties is related to the observed mechanical properties.





**Figure 6:** Molecular structure of **B35DNTNP** (left), ESP surface of experimentally determined structure (middle) and theoretical gasphase structure (right).

Derivatives of open chained nitramines containing 2,4-dinitroimidazolyl or 4,5-dinitroimidazolyl moieties combine excellent thermal stabilities with high detonation parameters and reduced sensitivities. Particularly **B24DNINP** (1,3-bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropane) shows a calculated detonation velocity of  $8289 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.841 \text{ g cm}^{-3}$ , a high thermal stability ( $T_{\text{dec}} = 257 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and a low impact sensitivity ( $\text{IS} > 25 \text{ J}$ ). The constitutional isomer **B45DNINP** (1,3-bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropane) also proves to be a valuable material with a calculated detonation velocity of  $8437 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.875 \text{ g cm}^{-3}$ , a high thermal stability ( $T_{\text{dec}} = 234 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and a moderate impact sensitivity ( $\text{IS} > 11 \text{ J}$ ). In order to obtain improved detonation parameters, increasing the material density is the most important variable for great performing compounds. However the nitramine functionality was found to be the best compromise in terms of stability and performance. Efficient alignment and therefore high material densities for all investigated nitramines is accomplished by the nitro groups attached to heterocycles, which can easily rotate out of plane.

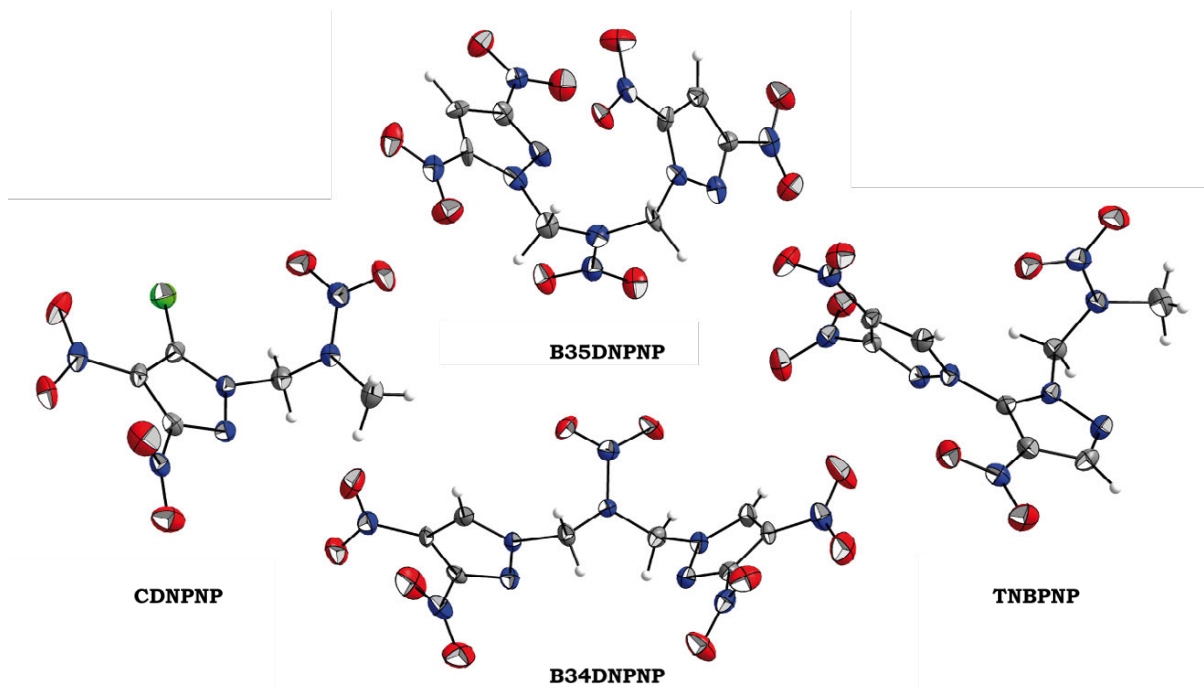


**Figure 7:** Molecular structure of **B24DNINP** and **B45DNINP**.

Extending this concept, several open chained nitramines based on the dinitropyrazolyl moiety were synthesized starting from chloromethyl nitramines. Especially **B35DNPNP** (1,3-bis-(3,5-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropane) shows promising energetic properties, with a calculated detonation velocity of  $8257 \text{ m s}^{-1}$  at a density of  $1.804 \text{ g cm}^{-3}$ , a thermal stability ( $T_{\text{dec}} = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and moderate sensitivity ( $\text{IS} > 8 \text{ J}$ ). The constitutional isomer **B34DNPNP**



(1,3-bis-(3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazo propane) shows, due to a significant differing dinitropyrazole alignment, a reduced impact sensitivity of  $> 40$  J, whereas the thermostability ( $T_{\text{dec}} = 228$  °C) and the calculated detonation velocity ( $D = 8289$  m s<sup>-1</sup> at a density of 1.804 g cm<sup>-3</sup>) are maintained.



**Figure 8:** Molecular structures of **B35DNPNP**, **B34DNPNP** and **TNBPNP**.

Alkylation reactions on 3,4-dinitropyrazol-1-yl are accompanied as side reactions. If alkylation takes place at N2-Position a subsequent reaction with substitution of nitrite occurs, yielding 3,4,4'-trinitro-1,3'-bipyrazolyl substituted nitramines. Especially **TNBPNP** (1-(3,4,4'-trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazo propane) shows promising energetic properties. The extremely high thermal stability ( $T_{\text{dec}} = 264$  °C), a low melting point ( $T_{\text{m}} = 133$  °C), as well as an impact sensitivity of  $> 40$  J and a calculated detonation velocity of 8010 m s<sup>-1</sup> might make the compound interesting for melt cast applications.



# Inhaltsverzeichnis

<i>Zusammenfassung</i> .....	I
<i>Summary</i> .....	i
<i>Einleitung</i> .....	1
<i>Kapitel 1:</i>	
<b>Primäre Nitramine basierend auf Nitroglycerin</b> .....	<b>9</b>
<i>Kapitel 2:</i>	
<b>HEDM basierend auf der geminalen Dinitromethylenfunktion</b> .....	<b>41</b>
<i>Kapitel 3:</i>	
<b>N,N'-Dinitroguanidin Chemie</b> .....	<b>79</b>
<i>Kapitel 4:</i>	
<b>HEDM basierend auf Methylenbisnitramin und Ethylenbisnitramin</b> ....	<b>189</b>
<i>Kapitel 5:</i>	
<b>1,2,4-Triazol und 1,2,4-Triazol-5-on-Nitramine</b> .....	<b>247</b>
<i>Kapitel 6:</i>	
<b>Imidazol-Nitramine</b> .....	<b>289</b>
<i>Kapitel 7:</i>	
<b>Pyrazol-Nitramine</b> .....	<b>335</b>
<i>Anhang</i> .....	401



# **Einleitung**

Hochenergetische Materialien umfassen diverse Zusammensetzungen aus oxidierenden Baugruppen und Brennstoff, welche bei geeigneter Initiierung in einer schnellen Zersetzungsreaktion große Mengen Energie freisetzen<sup>[1]</sup>. Typischerweise erfolgt eine Klassifizierung in Explosivstoffe, Treibstoffe und Pyrotechnika, wobei zwischen den Klassen, aufgrund ihrer Reaktionsprodukte und der Reaktionsgeschwindigkeit zu unterscheiden ist. Die Umsetzung der Materialien ist ein komplexer Prozess, bei dem eine Vielzahl an chemischen und physikalischen Ereignissen konzertierter und synergistischer Art stattfinden<sup>[1]</sup>.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist abhängig vom Explosivstoff, der Art der Initiierung, der Verdämmung des Materials, sowie diversen weiteren Kriterien<sup>[2]</sup>. Als Deflagration wird ein Prozess bezeichnet, bei dem sich die Reaktionsfront unterhalb der Schallgeschwindigkeit in den noch nicht reagierten Explosivstoff fortpflanzt, wobei die Geschwindigkeit vom Wärmetransfer zwischen Reaktionsfront und Material abhängig ist. Hiervon unterscheidet sich drastisch die Detonation, welche mit Überschallgeschwindigkeit propagiert und von der Geschwindigkeit der in Folge der exothermen Reaktion sich selbsterhaltenden Schockwelle abhängig ist<sup>[3]</sup>. Explosivstoffe lassen sich weiter in primäre Explosivstoffe, welche extreme Sensitivitäten gegenüber äußerer Stimuli aufweisen, und sekundäre Explosivstoffe unterteilen, welche eine geringere Empfindlichkeit bei signifikant besseren Leistungsparametern kombinieren. Bedingt durch einen schnellen Deflagration-zu-Detonationsübergang (DDT) werden primäre Explosivstoffe wie Bleiazid, Silberazid in Zündsystemen verwendet, während für Sprengladungen je nach Anwendung energetische Füller wie Trinitrotoluol (TNT), Hexogen (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane), HMX, etc. verwendet werden<sup>[2]</sup>. Hiervon getrennt sind tertiäre Explosivstoffe wie Ammoniumperchlorat (AP) oder Ammoniumnitrat (AN) zu behandeln, welche nur schwer zu initiieren sind und ohne Brennstoff nur niedrige Leistungsparameter aufweisen<sup>[2]</sup>.

Für militärische Zwecke werden Explosivstoffe als Füllmaterialien für Gefechtsköpfe in Raketen- oder Lenkflugkörpern, Torpedos, Bomben, Granaten oder in Hohlladungsgeschossen für panzerbrechende Munition verwendet. Entsprechend ihrer Anwendung ist zwischen fragmentierender Munition, Waffensystemen welche durch den „Blast-Effekt“ auf Gebäude wirken und penetrierender Munition, welche die Panzerung durchdringt und anschließend detonativ zersetzt, zu unterscheiden. Während in Handfeuerwaffen und Panzergeschützen Treibstoffe auf Basis von Nitrocellulose (NC) verwendet werden, finden für Raketen und Lenkflugkörper Verbundtreibsätze „Composite Propellants“ Anwendung<sup>[2]</sup>. Für zivile Anwendungen werden Explosivstoffe vor allem im Kohle und Erzabbau, beim Tunnelbau, zur Landgewinnung, sowie zur seismographischen Erkundung von Ölfeldern benutzt. Der Gebäudeabbriss, die kontrollierte Sprengung von Blindgängern, das kontrollierte Auslösen von Lawinen, sowie das Löschen von brennenden

Ölfeldern, der Abbau von Offshore Ölplattformen mit Schneidladungen, sowie das Schweißen von Metallen (*DuPont*) und die Härtung von Stahl sind beispielhaft für die Verwendung in nichtmilitärischen Bereichen aufzuführen. Technische Möglichkeiten wie der Schleudersitz, der Insassenschutz in Kraftfahrzeugen oder die Beförderung von Satelliten in den Weltraum sowie deren Steuerung wären ohne den Einsatz von hochenergetischen Materialien nicht denkbar<sup>[2]</sup>.



**Abbildung 1:** Ausgewählte Anwendungsbereiche von hochenergetischen Materialien.

Im Folgenden werden die für hochenergetische Substanzen relevanten Kenngrößen diskutiert und charakteristische Zusammenhänge erörtert. Die Sauerstoffbilanz  $\Omega$  ist definiert als die Menge an Sauerstoff die bei der Oxidation eines Explosivstoffes der Form  $C_aH_bN_cO_d$  zu  $CO_2$  und  $H_2O$  verbleibt und berechnet sich nach Gleichung (1) wie folgt:

$$\Omega = \frac{(d - 2a - \frac{b}{2})}{M} \cdot 1600 \quad (1)$$

Von den klassischen hochenergetischen Materialien, welche durch Oxidation des Kohlenstoffgerüsts Energie freisetzen, sind Explosivstoffe zu unterscheiden, welche hohe Standardbildungswärmen aufweisen. Die bei einer Zersetzung freiwerdende Energie ist als Differenz der Standardbildungswärmen von Explosivstoff und Zersetzungsprodukten zu verstehen, wobei die Explosionswärme  $Q_v$  entsprechend der Anwendung gängigerweise bei konstantem Volumen angegeben wird.

Das Normalgasvolumen  $V$  ist als Volumen der gasförmigen Detonationsprodukte unter Standardbedingungen zu verstehen und beschreibt zusammen mit der Explosionswärme  $Q_v$  nach Gleichung (2) die Arbeitskraft  $P$  eines Explosivstoffes.

$$P = Q_v \cdot V \quad (2)$$

Weitere charakteristische Größen für die Leistungsfähigkeit eines Explosivstoffes sind die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  und der Detonationsdruck  $p_{CJ}$  am CHAPMAN-JOUGUET-Punkt. Die im Zuge einer Detonation entstehende Schockwelle propagiert, für ideale Explosivstoffe nach kurzer Anlaufphase und nach Erreichen eines stationären Zustandes, mit konstanter Geschwindigkeit  $D$  in den Explosivstoff. Die Detonationsgeschwindigkeit ist eine substanzspezifische Größe und wird bei Ladungsdurchmessern, welche deutlich über dem kritischen Durchmesser liegen, charakteristisch für den jeweiligen Explosivstoff gefunden und ist nicht von äußeren Einflüssen tangiert. ROHSTEIN und PETERSON fanden einen empirischen Zusammenhang zwischen Detonationsgeschwindigkeit  $D$  bei theoretisch maximaler Dichte (TMD) und einem Strukturfaktor  $F$ , der sich aus Summenformel und Konnektivität der Sauerstoffatome nach Gleichung (3b) wie folgt ableitet<sup>[4]</sup>:

$$D = (F - 0.26)/0.55 \quad (3a)$$

$$F = \frac{100}{MW} \cdot \left[ n(O) + n(N) - \left( \frac{n(H)}{2n(O)} \right) + \left( \frac{A}{3} \right) - \left( \frac{n(B)}{1.75} \right) - \left( \frac{n(C)}{2.5} \right) - \left( \frac{n(D)}{4} \right) - \left( \frac{n(E)}{5} \right) \right] - G \quad (3b)$$

wobei  $G = 0$  für feste Explosivstoffe und  $G = 0.4$  für flüssige Explosivstoffe,  $A = 1$  für aromatische Explosivstoffe, sonst  $A = 0$ ;  $MW$  = Molekulargewicht;  $n(O/N/H)$  = Zahl der Atome,  $n(B)$  = Zahl der nach Oxidation zu  $CO_2$  und  $H_2O$  verbliebenen Sauerstoffatome,  $n(C)$  = Zahl der gebundenen Sauerstoffe des Typs  $C=O$ ,  $n(D)$  = Zahl der gebundenen Sauerstoffe des Typs  $C-O-R$ ,  $n(E)$  = Zahl der Nitratester-Gruppen bzw. Nitrat-Salze.

MARTIN konnte zeigen, dass die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  für Explosivstoffe eine Funktion der Sauerstoffbilanz  $\Omega$  ist und für ausgeglichene Systeme zunimmt<sup>[4]</sup>.

Zur Abschätzung des Detonationsdruckes  $p_{CJ}$  kann nach dem von COOK gefundenen empirischen Zusammenhang verfahren werden<sup>[2]</sup>, wobei  $\rho$  die Ladungsdichte in  $g\ cm^{-3}$  und  $D$  die Detonationsgeschwindigkeit in  $m\ s^{-1}$  ist.

$$p_{CJ} = \frac{1}{4} \rho D^2 \quad (4)$$

Zwischen Ladungsdichte  $\rho_0$  eines Explosivstoffes und Detonationsgeschwindigkeit  $D$  besteht nach KAMLET und JACOBS ein linearer Zusammenhang, der in Gleichung (5) wiedergegeben ist, während für den Detonationsdruck  $p_{CJ}$  eine quadratische Abhängigkeit nach Gleichung (6) gefunden wird<sup>[5]</sup>.

$$D = A \phi^2 (1 + B \rho_0) \quad (5)$$

$$p_{CJ} = K \rho_0^2 \phi \quad (6)$$

wobei  $K = 15.88$ ,  $A = 1.01$ ,  $B = 1.30$  und  $\phi = N M^{0.5} Q^{0.5}$  mit  $N$  = Mol an gasförmigen Produkte pro g Explosivstoff,  $M$  = Masse an Gas in g pro Mol Gas und  $Q$  = die Explosionswärme in  $cal\ g^{-1}$ .

Die Brisanz eines Explosivstoffes ist eine Funktion des Detonationsdruckes und ist von Bedeutung für fragmentierende Munition<sup>[2]</sup>.

Da die Empfindlichkeiten eines Explosivstoffes gegenüber äußerer Stimuli nicht nur für die Darstellung von Interesse sind, sondern auch Handhabung, Transport und Lagerung sowie den entsprechenden Anwendungsbereich bestimmen, existieren diverse Ansätze die Sensitivität bzw. Initiierbarkeit mit der Molekülstruktur und den Kristalleigenschaften zu

korrelieren. Basierend auf dem Konzept zur Initiierung von Explosivstoffen durch sogenannte „*Hot-Spots*“ von BOWDERN und YOFFE<sup>[6]</sup>, kann der durch Schlag oder Reibung zugeführte Stress als thermische Energie verstanden werden, welcher in Regionen von  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  cm Durchmesser lokalisiert ist, Temperaturen von  $> 700$  K annimmt und eine Lebensdauer von  $10^{-6}$  s besitzt. Wird die dem System zugeführte Energie von den Gitterschwingungen (Phononen) auf effiziente Weise in Schwingungsmodi (Vibronen) überführt, erfolgt zunächst ein endothermer Bindungsbruch, welcher anschließend zur exothermen Zersetzung führt. Hierfür müssen die „*Hot-Spots*“ einen ausreichenden Durchmesser und eine bestimmte Temperatur aufweisen, um nicht durch thermische Diffusion zu verschwinden. „*Hot-Spots*“ treten dort auf, wo Gitterdefekte vorhanden sind, welche neben Leerstellen, Verschiebungen oder Brüchen auch eingeschlossene Gasblasen oder Verunreinigungen umfassen. Für die Zersetzung von homogenen hochenergetischen Materialien kann ein intramolekularer Zersetzungsmechanismus angenommen werden, wobei der Term „*trigger linkage*“ mit den Bindungen assoziiert wird, welche bei der Zersetzung im Niedrigtemperaturbereich zuerst brechen. Jeder Prozess der zur Dissipation der „*Hot-Spot*“ Energie führt, vermindert so die Sensitivität des betrachteten Systems. KAMLET suggeriert, dass eine freie Drehbarkeit um die „*trigger linkage*“ einen desensibilisierenden Effekt zeigt, da auf diese Weise Schwingungsenergie abgeführt wird<sup>[1]</sup>. Ist die Konformation durch starke Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen fixiert, wird die Energie in Schwingungsmodi transferiert und bedingt so Materialien mit höherer Sensitivität.

Diverse Ansätze, einen Zusammenhang zwischen den Sensitivitäten und den Eigenschaften der C–NO<sub>2</sub> bzw. N–NO<sub>2</sub> Bindungen herzustellen, wurden untersucht und für ausgewählte Systeme geeignet gefunden<sup>[7]</sup>. KOHNO untersuchte die Gasphasenstrukturen ausgewählter Nitramine, wobei er die für die Gasphase berechneten vergrößerten N–N-Bindungslängen als destabilisierend beurteilt und hierdurch mit höheren Schlagempfindlichkeiten in Verbindung bringt<sup>[8]</sup>. Dieser konträre Befund verdeutlicht, dass eine Vielzahl von Faktoren für die Voraussage der Empfindlichkeit zu berücksichtigen sind. Dem „*Multiphonon up-pumping*“ Modell von DLOTT folgend<sup>[9]</sup>, untersuchten FRIED und RUGGIERO<sup>[10]</sup>, sowie MCNESBY und COFFEY<sup>[11]</sup> die Geschwindigkeit des Energietransfers vom „*Hot Spot*“ in Schwingungsmodi und konnten so eine Korrelation zu den experimentell bestimmten Sensitivitäten herstellen. Eine weitere Methodik zu Abschätzung der Sensitivitäten besteht in der Berechnung des elektrostatischen Potentials auf der Moleküloberfläche  $V_s(r)$ , welche ausgehend von der Elektronendichte zugänglich ist. POLITZER und MURRAY konnten für Nitroheterozyklen zeigen, dass positive Potentialregionen über C–NO<sub>2</sub> Bindungen existieren und diese mit der Bindungsstärke korrelieren<sup>[1]</sup>. Die ungleichmäßige Verteilung der elektropositiven Regionen und der relative Kontrast zu den elektronegativen Regionen stellen einen Zugang zur Abschätzung der Sensitivität dar, bei dem das Molekül als Gesamtes berücksichtigt wird. ZEEMAN konnte über Kernresonanzspektroskopie einen Zusammenhang der chemischen Verschiebung des Aza-Stickstoffes für Nitramin-basierende



Explosivstoffe aufzeigen. Da jedoch wichtige Aspekte wie die Interaktionen innerhalb der Kristallstrukturen oder die Konformation der Moleküle in Lösung deutlich vom kristallinen Material differieren, bleiben die gefundenen Zusammenhänge zumindest fragwürdig. Eine detaillierte Übersicht zu existierenden Modellvorstellungen bzgl. Sensitivität von Explosivstoffen und etwaigen strukturellen Zusammenhängen findet sich in „*Structure and Bonding – High Energy Density Materials*“ von ZEEMAN<sup>[12]</sup>.

Im Folgenden erfolgt ein kurzer Einblick über die Einführung von Nitrofunktionen, sowie dem Nitrierungsprozess im Allgemeinen. Basierend auf der BRÖNSTEDT-Theorie formulierte HANTZSCH für die Reaktion der Salpetersäure mit Schwefelsäure die Bildung des Nitratazidinium-  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ , sowie des Hydronitratazidinium-Ions  $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$ , wobei er die von ihm postulierten Spezies nicht nachweisen konnte. Dennoch beinhaltet sein Konzept zur Pseudosäure eine einfache Erklärung dafür, weshalb in konzentrierter Salpetersäure bevorzugt Nitrierungsprozesse ablaufen, während bei Verdünnung oxidative Nebenreaktionen an Bedeutung gewinnen. Die assoziierte Form  $\text{NO}_2\text{--OH}$  ist hierbei im Gleichgewicht mit der dissoziierten Form  $\text{NO}_3\text{--H}$ , wobei im Zuge der Nitrierung das freigesetzte Wasser das Gleichgewicht zur dissoziierten Form verschiebt und so die Nitrieraktivität kontinuierlich abnimmt. WALDEN und INGOLD konnten zeigen, dass in schwefelsauren System das Nitronium Kation  $\text{NO}_2^+$  die nitrierende Spezies ist<sup>[4]</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung zeigt eine Abhängigkeit vom Säuregehalt des Nitriermittels und wird für 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Optimum gefunden. Die Ursache hierfür ist in der Abstraktion des Protons von der nitrierten Spezies zu sehen, welches in schwefelsauren Systemen durch  $\text{HSO}_4^-$  bzw.  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  geschieht. Dementsprechend verursacht eine Erhöhung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in 90 % Schwefelsäure eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, da der Säuregehalt abnimmt, während bei Schwefelsäurekonzentrationen von mehr als 90 % die Geschwindigkeit durch die nun höhere Konzentration von Nitronium-Kationen zunimmt. Die Erhöhung der Wasserkonzentration bedingt durch die nun höhere Basenkonzentration eine leichtere Abstraktion des Protons, wobei durch die niedrigere Nitroniumkonzentration die Nitrieraktivität zurücktritt.

Während industrielle Nitrierverfahren auf schwefelsaure Systeme zurückgreifen, werden für die Laborsynthesen auch andere Systeme benutzt. Vor allem Acetylnitrat, welches durch Umsetzung von Salpetersäure mit Acetanhydrid entsteht ist sehr gängig. Die Kinetik der Umsetzung wurde von COHEN und WIBAUT untersucht<sup>[4]</sup>, wobei gezeigt werden konnte, dass Acetylnitrat allmählich generiert wird und in einer Folgereaktion Acetanhydrid zu Nitroessigsäureanhydrid nitriert. Aufgrund der unzureichenden thermischen Stabilität bezeichnet FISCHER dieses Nitriermittel als Nitroniumacetat<sup>[4]</sup>, wobei ein Überschuss relativ zum Substrat bei langsamen Nitrierreaktionen empfehlenswert ist. Weitere direkte Nitriermethoden umfassen den Einsatz des stärkeren Dehydrierungsmittels Trifluoracetanhydrid in Kombination mit Salpetersäure,  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Schwefelsäure, welches eine hohe Nitronium-Ionenkonzentration aufweist, Ethylnitrat in Schwefelsäure, Salpetersäure mit Trifluormethansulfonsäure, sowie diverse weitere Nitroniumsalze, wobei

speziell das von OLAH entdeckte<sup>[4]</sup> und kommerziell erhältliche Nitroniumtetrafluoroborat anzuführen ist. Die Nitrieraktivität diverser Nitriermittel wurde von GILLESPIE und MILLEN untersucht, wobei die Aktivität von Ethylnitrat < HNO<sub>3</sub> < Acetylnitrat < N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < NO<sub>2</sub>Cl < NO<sub>2</sub><sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O (saueres Nitronium) hin zum wasserfreien NO<sub>2</sub><sup>+</sup> zunimmt. Indirekte Nitriermethoden umfassen die SANDMEYER-Reaktion, welche aromatische Aminfunktionen unter Kupferkatalyse zur Nitrofunktion oxidiert, die Nitrierung sulfonierter Spezies, die Oxidation von Amino-, Nitroso- bzw. Oxim-Derivaten, sowie die Nitrierung ausgehend von *t*-Butyl-geschützten Aminen<sup>[4]</sup>. Während sich schwach basische Amine bereitwillig nitrieren lassen, benötigen stark basische Amine die Zugabe von HCl oder ZnCl<sub>2</sub>, wobei intermediär Chloramine generiert werden. Die Nitrolyse ist von der Nitrierung klar zu differenzieren, da hier unter C–N-Bindungsbruch Nitrogruppen eingeführt wird, wobei Nitramine und Alkohole entstehen, welche in Folgereaktion mit Salpetersäure verestert werden<sup>[4]</sup>.

Die Anforderungen an neue energetische Substanzen für militärische Anwendungen sind vielfältig, wobei nur wenige Substanzen alle gewünschten Charakteristika erfüllen. Hohe Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsdruck sind durch Materialien mit hohen theoretischen Dichten zugänglich, dennoch sollte ihre Sensitivität gegenüber ungewollter Initiierung möglichst gering sein, um eine sichere Darstellung und Handhabung der Substanzen, sowie ihrer Gegenstände zu gewährleisten. Da die Explosionswärme *Q* eines Explosivstoffes mit der Sensitivität korreliert<sup>[13]</sup>, kann ein Zusammenhang zwischen Leistungsfähigkeit und Empfindlichkeit angenommen werden. LICHT diskutiert diesen Sachverhalt mit dem Fazit, dass unempfindliche Explosivstoffe keine exzellenten Leistungsparameter aufweisen können<sup>[14]</sup>. Explosivstoffe müssen zusätzlich hohe Thermostabilitäten aufweisen, da sie im Einsatz einem großen Temperaturbereich ausgesetzt sind (–40 °C bis +60 °C), wobei bereits ab 70 °C viele Explosivstoffe instabil werden. Gleichzeitig ist die chemische Stabilität gegenüber Bindersystemen, Oxidationsmitteln, sowie diversen weiteren Additiven zu prüfen, wobei sowohl Säuren, Basen, als auch starke Oxidations- und Reduktionsmittel unter entsprechenden Bedingungen nicht kompatibel zu sämtlichen Explosivstoffen sind<sup>[2]</sup>. Selbst die gängigen Explosivstoffe RDX oder Nitroguanidin zersetzen unter Bildung von NO<sub>2</sub><sup>+</sup> in schwefelsaurer Lösung und werden sogar als Nitriermittel diskutiert<sup>[4]</sup>. Desweiteren sollten potentielle Explosivstoffe keine Phasenumwandlungen, sowohl im Fertigungs-, als auch im Anwendungs-Temperaturbereich aufweisen, da hierdurch Komplikationen mit der Ladungshomogenität auftreten können. Potentielle Explosivstoffe sollten wasserunlöslich sein, um eine maximale Ungiftigkeit zu garantieren. Der präparative Zugang muss kostengünstig aus einfachen und billigen Ausgangsmaterialien erfolgen, wobei die entstehenden Kosten für die Demilitarisierung ebenso zu berücksichtigen sind.

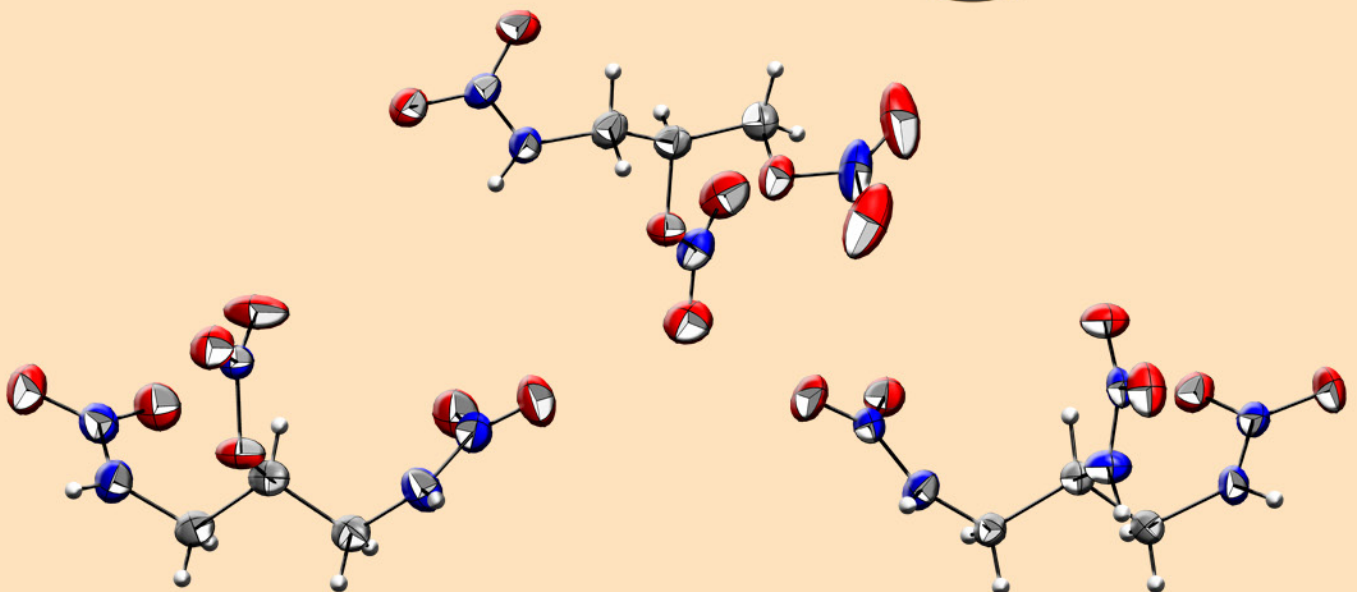
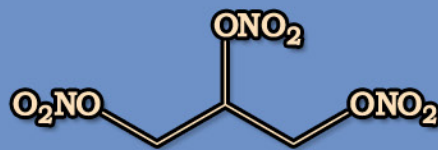
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der diskutierten Problematik und präsentiert einen systematischen Zugang zu offenkettigen Nitraminen, welche als potentielle Explosivstoffe für den Ersatz von RDX diskutiert werden.

## Literatur

- [1] P. Politzer and J. S. Murray, *Energetic Materials, Part 2. Detonation, Combustion*, Elsevier, **2003**.
- [2] J. P. Agrawal, *High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, WILEY-VCH, **2010**.
- [3] Headquarters Department of the Army, TM 9-1300-214, *Military Explosives*, **1984**.
- [4] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives*, Pergamon Press, **1984**.
- [5] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, de Gruyter, **2009**.
- [6] F.P. Bowden and A. D. Yoffe, *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, **1952**.
- [7] a) F. J. Owens, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, 370, 11-16; b) P. Politzer and J. S. Murray, *J. Mol. Struct.* **1996**, 376, 419-424; c) J. Fan, Z. Gu, H. Xiao and H. Dong, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 177-184; d) H.-M. Xiao, J.-F. Fan, Z.-M. Gu and H.-S. Dong, *Chem. Phys.* **1998**, 226, 15-24; e) B. M. Rice, S. Sahu and F. J. Owens, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, 583, 69-72.
- [8] a) Y. Kohno, K. Maekawa, T. Tsuchioka, T. Hashizume and A. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 603-608; b) Y. Kohno, K. Maekawa, T. Tsuchioka, T. Hashizume and A. Imamura, *Combust. Flame* **1994**, 96, 343-350; c) Y. Kohno, K. Ueda and A. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4701-4712.
- [9] a) D. D. Dlott, *Theor. Comput. Chem.* **2003**, 13, 125-191; b) D. D. Dlott, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **2005**, 16, 303-333.
- [10] L. E. Fried and A. J. Ruggiero, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9786-9791.
- [11] K. L. McNesby and C. S. Coffey, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3097-3104.
- [12] S. Zeman (Ed. T. M. Klapötke), *Structure and Bonding - High Energy Density Materials*, Springer, **2007**.
- [13] A.J. Bellamy, E. F. C. Byrd, R. D. Chapman, H. Gao, T. M. Klapötke, W. D. Mattson, D. T. Meshri, B. M. Rice, J. M. Shreeve, R.P.Singh and S. Zeman, *Structure and Bonding - High Energy Density Materials*, Springer, **2007**.
- [14] H.-H. Licht, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2000**, 25, 126-132.



# Primäre Nitramine basierend auf Nitroglycerin





## **Primäre Nitramine basierend auf Nitroglycerin**

*Ausgehend von Nitroglycerin (NG) wurden mittels schrittweise Substitution der Nitraterster durch Nitraminfunktionen, 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropan (NG-N1), 1,3-Dinitramino-2-nitroxypropan (NG-N2) und 1,2,3-Trinitraminopropan (NG-N3) dargestellt und vollständig charakterisiert. Neben einer umfangreichen spektroskopischen Untersuchung, welche unter anderem kernmagnetische Resonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ), Schwingungsspektroskopie (IR, RAMAN) umfasste, wurden ebenso Empfindlichkeiten gegenüber äußerer Stimuli, wie Schlag, Reibung und elektrostatischer Entladung untersucht. Die thermische Stabilität wurde*

*detailliert betrachtet, wobei NG-N1 zusätzlich auf mögliche Anwendbarkeit in Schmelz-Gießprozesse untersucht wurde. Aus der Aufklärung der Molekül- und Kristallstrukturen wird ersichtlich, dass die betrachteten energetischen Materialien durch Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes deutlich höhere Dichten als NG aufweisen. Die berechneten und auch experimentell bestätigten Detonationsgeschwindigkeiten zeigen, dass durch die Einführung der N-H-Funktionalität alle physikalischen Kenngrößen im Vergleich zu Nitroglycerin verbessert werden konnten.*





## 1 Einleitung

Glycerintrinitrat, besser bekannt als Nitroglycerin, wurde 1847 vom italienischen Chemiker ASCANIO SOBRERO hergestellt, wobei er feststellen musste, dass die Gefahren bei der Herstellung und der Verarbeitung eine großtechnische Anwendung vermutlich ausschließen<sup>[1]</sup>. Es ist Nobels Hartnäckigkeit zuzuschreiben, dass NG das Schwarzpulver für industrielle Zwecke ersetzen konnte. Um einen sicheren Transport der höchst schlagempfindlichen Substanz zu gewährleisten, wurde NG nur als methanolische Lösung verbracht. Eine dieser Lösungen zerbrach im Transportgefäß und wurde auf Kieselgel aufgezogen. Das so entstandene Gurdynamit<sup>[2]</sup> war deutlich besser handhabbar und kontrolliert zu initiieren. Auch Sprenggelatine<sup>[3]</sup>, NG aufgezogen auf Kollodiumwolle (Cellulosedinitrat), sowie rauchlose NG-Pulver wie Ballistit<sup>[4]</sup>, führten zu Nitroglycerinprodukten mit verbesserter Handhabungssicherheit. Heute ist NG immer noch von größter Wichtigkeit bei gelatinierten Industriesprengstoffen, bei rauchlosen Pulvern (Schießpulvern) und als Bestandteil von Raketentreibstoffen in Form zweibasiger und dreibasiger Treibladungspulvern (TLP)<sup>[5]</sup>. In diesen Mischungen wird NG als Plastifizierer und Lösemittel für Nitrocellulose (NC) verwendet<sup>[6]</sup>. Aber auch aus medizinischer Sicht ist NG von Interesse als blutdrucksenkendes Mittel, da durch die Oxidation von Hämoglobin zu Methämoglobin die Gefäßmuskulatur erschlafft<sup>[7]</sup>.

Die extrem hohe Schlagempfindlichkeit von 0.2 J für flüssiges Nitroglycerin, lässt sich durch eingeschlossene Gasblasen im flüssigen Zustand erklären. Durch adiabatische Kompression werden hohe Temperaturen erzeugt, so genannte „Hot Spots“ bilden sich aus, welche micro-MUNROE<sup>[8]</sup>-Jets in Richtung des Schocks als Folge haben und NG letztendlich initiieren. Die Schlagempfindlichkeit für festes NG hingegen, ist um das drei bis vierfache reduziert<sup>[9]</sup>. Aufgrund der aufgeführten Probleme im Umgang mit NG wurden alternative Nitrater auf ihre Eignung als Komponenten in Treibladungspulvern untersucht<sup>[5]</sup>, unter anderem diverse Glycolnitate, sowie Metrioltrinitrat. Dennoch werden aufgrund der Leistungsverluste und der hohen Verbrennungsenergie von NG für Spezialanwendungen eher dreibasige TLP verwendet, welche Nitroguanidine (NQ) als dritte Komponente enthalten<sup>[5]</sup>. Ein weiterer Nachteil von Nitratern ist der so genannte „Ausschwitzprozess“ von Treibladungspulvern, der bei hohen NG-Gehalten stattfindet und seine Ursache im hohen Dampfdruck von Nitratern hat. Im Rahmen dieses Kapitels werden die Nitrater des NG schrittweise gegen primäre Nitramine ersetzt. Durch die Einführung der N-H-Funktionalität werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, welche die physikalischen Eigenschaften der energetischen Substanzen merklich beeinflussen. Auch die Zersetzung primärer Nitramine in geschmolzenem Zustand, nach dem Autokatalysemechanismus formuliert von ASTACHOV<sup>[10]</sup>, ist Gegenstand der folgenden Untersuchung.

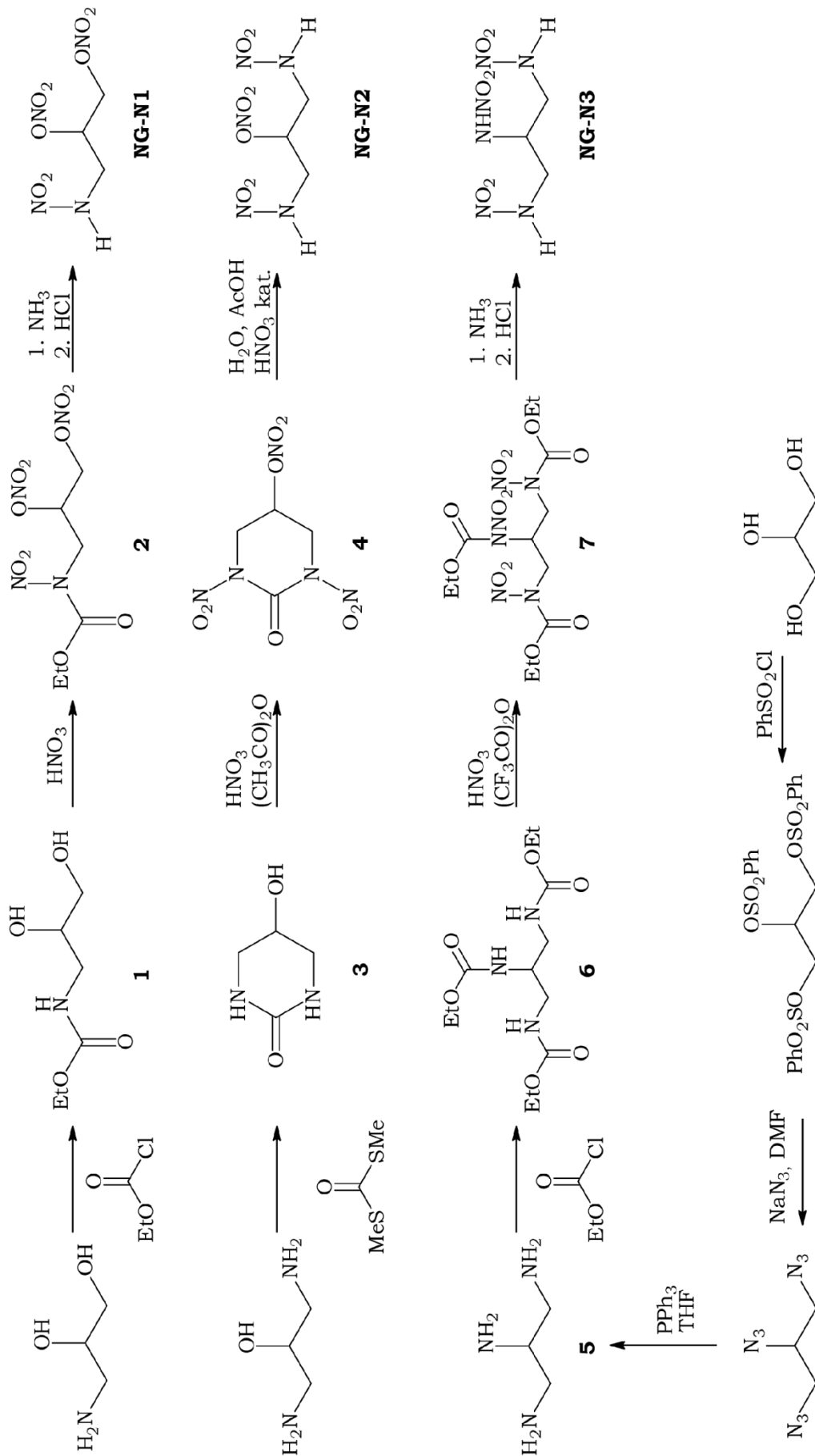
## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung der Zielverbindungen 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropan (**NG-N1**), 1,3-Dinitramino-2-nitroxypropan (**NG-N2**) und 1,2,3-Trinitraminopropan (**NG-N3**) ist eine direkte Nitrierung aus den entsprechenden Aminoalkoholen nicht möglich, da elektronenreiche Amine lediglich Nitratsalze ausbilden. Deshalb wurde eine indirekte Nitrierungsrouten gewählt, bei der die Aminfunktionen als Carbamat<sup>[11]</sup>, bzw. als zyklisches Harnstoffderivat<sup>[12]</sup> geschützt werden, wobei die reduzierte Basizität die Nitrierung der Aminfunktion ermöglicht. Nach Abspaltung der Schutzgruppen im alkalischen Milieu und anschließender Neutralisation, erhält man somit selektiv die isosteren Verbindungen des Nitroglycerins. Die Darstellung von 1,2,3-Triaminopropan (**5**) erfolgte durch STAUDINGER-Reduktion aus 1,2,3-Triazidopropan und stellt somit gegenüber der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>[13]</sup> einen verbesserten Zugang dar.

#### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung der Nitroglycerin Analoga wurden IR-Spektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät und RAMAN-Spektren an einem *Bruker MULTIRAM* (Nd:YAG Laser: 1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die resultierenden Spektren werden bezüglich ihrer NO<sub>2</sub>-Schwingungsbanden diskutiert, wobei die Zuordnung der Schwingungsbanden analog zu BELLAMY<sup>[14]</sup>, URBANSKI und PISKORZ<sup>[15]</sup>, sowie DAVIES und JONATAN<sup>[16]</sup> erfolgt. Die asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  der Nitratester finden sich im Bereich 1656–1628 cm<sup>-1</sup>, während die Banden der primären Nitramine zwischen 1586–1545 cm<sup>-1</sup> zu beobachten sind. Einige Banden zeigen analog zu Nitroglycerin (1667 cm<sup>-1</sup>) eine deutlich ausgeprägte Schulterstruktur, welche nach ROSSMY<sup>[17]</sup> durch die verschiedenen Rotationsisomere bedingt ist. Die symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_s(\text{NO}_2)$  treten als Banden im Bereich zwischen 1351–1252 cm<sup>-1</sup> als intensive Schwingungen auf. Die Schwingungen bei 1074–1042 cm<sup>-1</sup> können den  $\nu(\text{C-O})$  Streckschwingungen zugeordnet werden, während die Banden bei 874 cm<sup>-1</sup> bis 834 cm<sup>-1</sup> den  $\nu(\text{N-O})$ -Streckschwingungen entsprechen. Weitere signifikante Schwingungen sind die N-N-Streckschwingungen, welche bei den primären Nitraminen als Banden zwischen 988–963 cm<sup>-1</sup> gefunden werden. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-H-Funktionalitäten und den Nitrogruppen führt zu einer Verbreiterung der N-H-Schwingungsbanden. Für die Verbindungen **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3** sind diese Schwingungen im Bereich zwischen 3360–3287 cm<sup>-1</sup> ersichtlich. Die Infrarot- und RAMAN-Schwingungsspektren der diskutierten Verbindungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die wichtigsten Schwingungsmodi mit typischem Wellenzahlbereich sind für Nitratester und Nitramine in Tabelle 1 wiedergegeben.

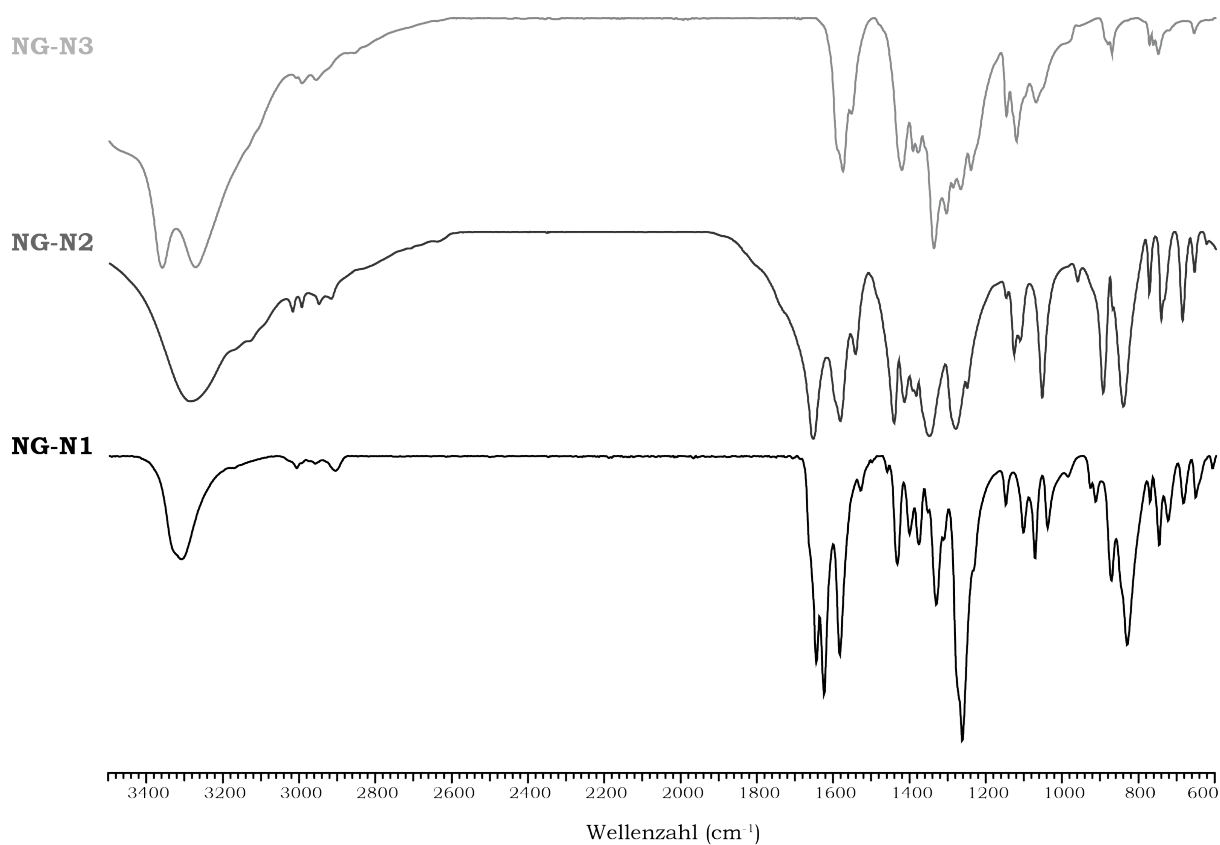


**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**.

**Tabelle 1:** Wellenzahlen ausgewählter Nitratester- und Nitramin-Schwingungen

Nitratester	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ Asymmetrische Streckschwingung	1675–1621 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ Symmetrische Streckschwingung	1301–1268 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C-O})$ Streckschwingung	1100–950 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{N-O})$ Streckschwingung	880–815 $\text{cm}^{-1}$
	$\gamma_{\text{w}}(\text{NO}_2)$ Wippschwingung	760–737 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta(\text{NO}_2)$ Deformationsschwingung	710–649 $\text{cm}^{-1}$
	$\gamma_{\text{r}}(\text{NO}_2)$ Schaukelschwingung	ca. 580 $\text{cm}^{-1}$
Nitramine	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ Asymmetrische Streckschwingung	1630–1550 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ Symmetrische Streckschwingung	1354–1262 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{N-N})$ Streckschwingung*	1000–948 $\text{cm}^{-1}$

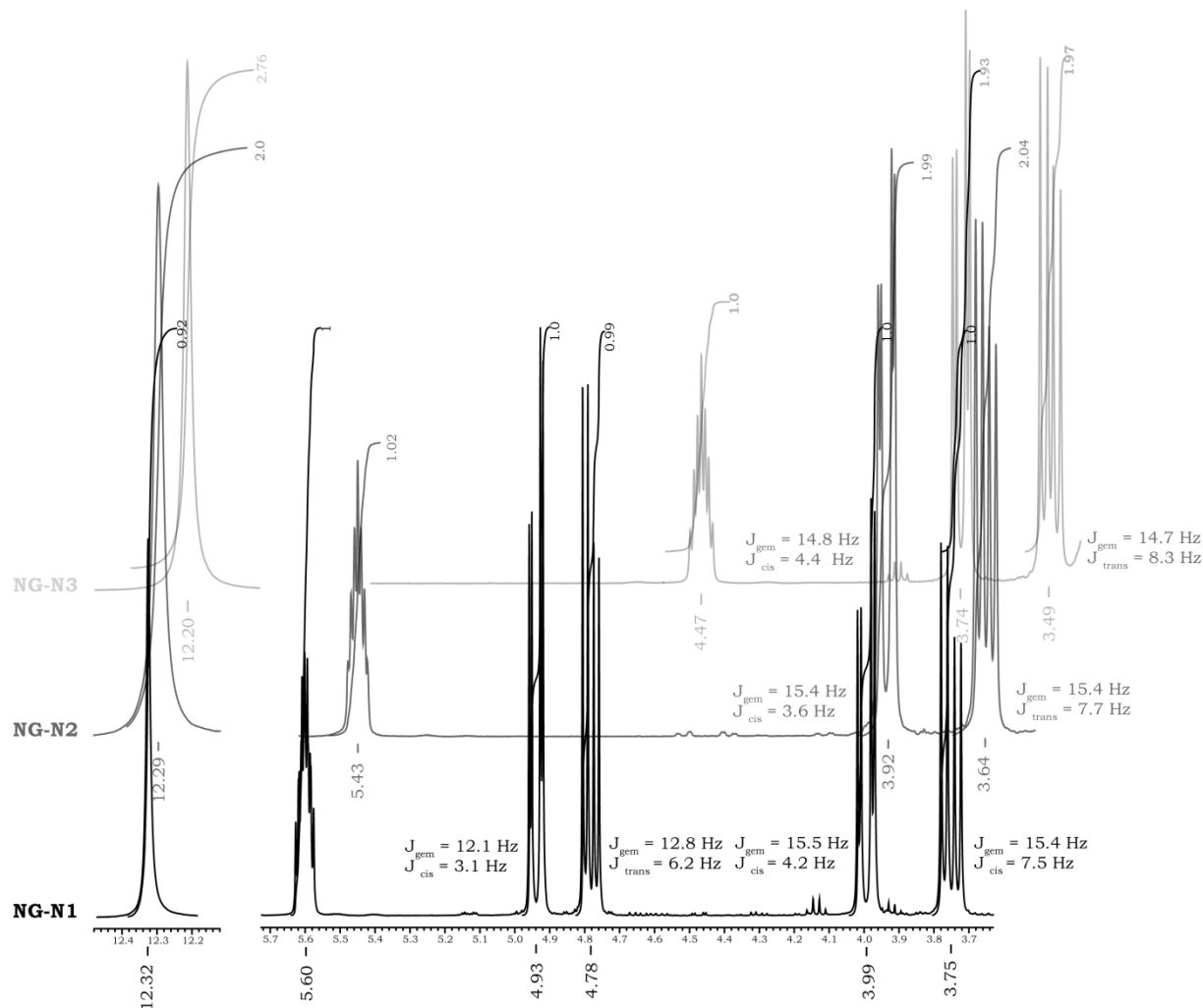
\*angegebener Wellenzahlbereich nur gültig für Substanzenklasse der primäre Nitramine

**Abbildung 2:** Infrarot- und RAMAN-Schwingungsspektren von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**.

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , sowie  $^{14}\text{N}$  NMR Spektren an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* vermessen. Als Lösemittel wurde  $D_6$ -DMSO verwendet, wobei die chemischen Verschiebungen relativ zu TMS ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), sowie  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $^{14}\text{N}$ ) angegeben sind. Die Protonenspektren der Nitroglycerin-analogen Verbindungen **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3** sind in Abbildung 3 dargestellt.

Mit steigender Anzahl eingeführter Nitraminfunktionen verschieben sich sämtliche Signale Richtung Hochfeld. Da die Protonen der Methylenfunktion in den hier diskutierten Fällen diastereotop sind, erscheinen diese im NMR-Experiment als Dublett von Dubletts und können unterschieden werden. Die für vicinale  $^3J(\text{HH})$ -Kopplung anwendbare KARPLUS-Beziehung<sup>[18]</sup> ermöglicht die Zuordnung der einzelnen Protonen. Für transständige Protonen wurden die Kopplungskonstanten im Bereich von 6.2–8.3 Hz und für cisständige Protonen zwischen 3.1 Hz und 4.4 Hz bestimmt. Die geminalen  $^2J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten sind mit 12.1–15.5 Hz signifikant größer.



**Abbildung 3:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**.

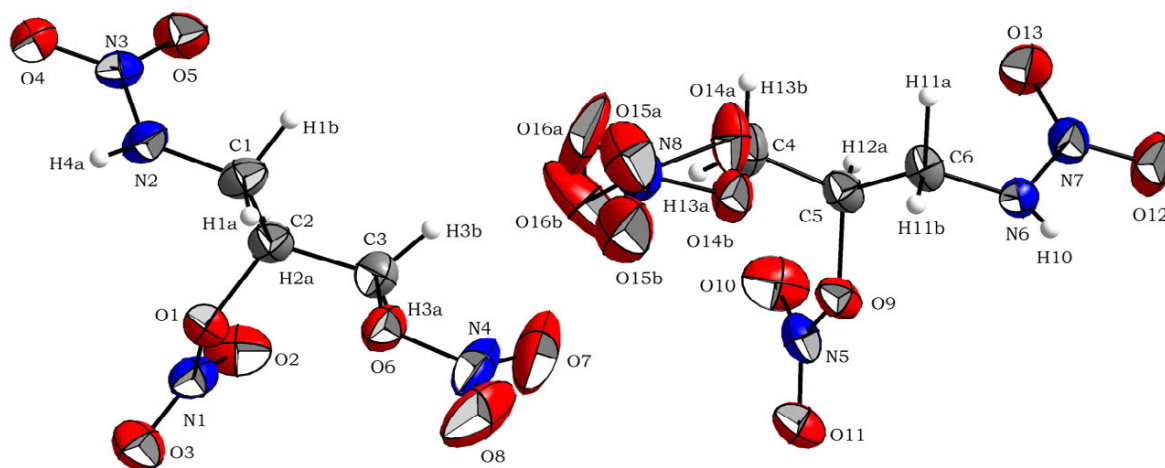
In den  $^{14}\text{N}$ -Spektren liegen die Resonanzen des Nitro-Stickstoffes der Nitramine im Bereich von  $-27$  ppm bis  $-31$  ppm, während die Resonanzen der Nitratester bei  $-45$  ppm,  $-48$  ppm

und -50 ppm erscheinen. Im Falle von **NG-N1** ist der Amin Stickstoff bei -312 ppm als breite Resonanz zu erkennen.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane (NG-N1)

Zur röntgenanalytischen Untersuchung von **NG-N1** wurden geeignete Einkristalle mittels Umkristallisation aus Dichlormethan gewonnen. Die Struktur von **NG-N1** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (siehe Abbildung 4), während sich in der Elementarzelle vier Formeleinheiten wieder finden. Die Kristalldichte wurde bei 200(2) K mit  $1.799 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt. Die Molekülstruktur von **NG-N1** ist in Abbildung 4 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 6 wiedergegeben.

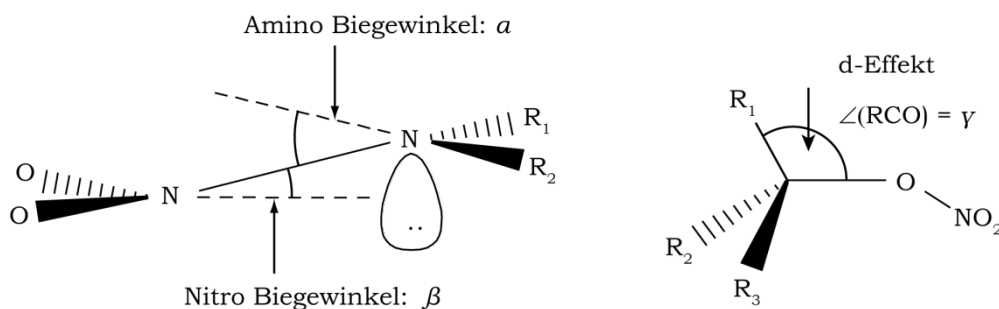


**Abbildung 4:** Molekülstruktur von **NG-N1**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N2 1.431(5), C2–O1 1.445(4), C3–O6 1.450(5), C6–N6 1.438(4), C5–O9 1.454(4), C4–O14A 1.400(9), C4–O14B 1.529(8), N1–O2 1.187(4), N1–O3 1.203(4), N1–O1 1.416(4), N3–O5 1.230(3), N3–O4 1.237(4), N3–N2 1.330(4), N4–O7 1.170(6), N4–O8 1.216(6), N4–O6 1.386(4), N6–N7 1.323(4), N5–O10 1.188(4), N5–O11 1.193(3), N5–O9 1.402(3), N7–O12 1.224(4), N7–O13 1.238(4), N8–O16A 1.115(9), N8–O16B 1.156(10), N8–O15A 1.173(6), N8–O15B 1.286(8), N8–O14B 1.396(7), N8–O14A 1.428(10).

Ein Versuch, die Molekülstruktur von **NG-N1** röntgenographisch bei 100(2) K zu bestimmen, konnte die beobachtete Fehlordnung nicht eliminieren. Die N–O-Bindungslängen der Nitratester sind mit 1.386(4)–1.416(4) Å signifikant länger, als entsprechende N–N-Bindungslängen der Nitramine mit 1.330(4) Å bzw. 1.323(4) Å und stimmen, im Rahmen der experimentellen Standardabweichung, gut mit bekannten Werten für primäre Nitramine (Ethylenbisnitramin<sup>[19]</sup> N–N: 1.301(4) Å) und Nitratester (Nitroglycerin<sup>[20]</sup> O–N: 1.414(4) Å) überein. Aus den N–N-Bindungslängen ist ersichtlich<sup>[21]</sup>, dass die Nitramine einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen, welcher durch Delokalisation des freien Elektronenpaares am Aminstickstoff erklärt werden kann. Die Stärke dieser Orbitalwechselwirkung wird nach OLAH durch die Biegewinkel an der Amino- bzw. Nitrofunktion beschrieben<sup>[22]</sup>, welche in Abbildung 5 definiert sind. Bei Nitraminen ist

speziell der Aminobiegewinkel  $\alpha$  sehr flexibel und kann je nach System, Werte zwischen  $0-59^\circ$  annehmen<sup>[22]</sup>. Für **NG-N1** wird der Aminobiegewinkel mit  $3^\circ$  bzw.  $23^\circ$  gefunden.

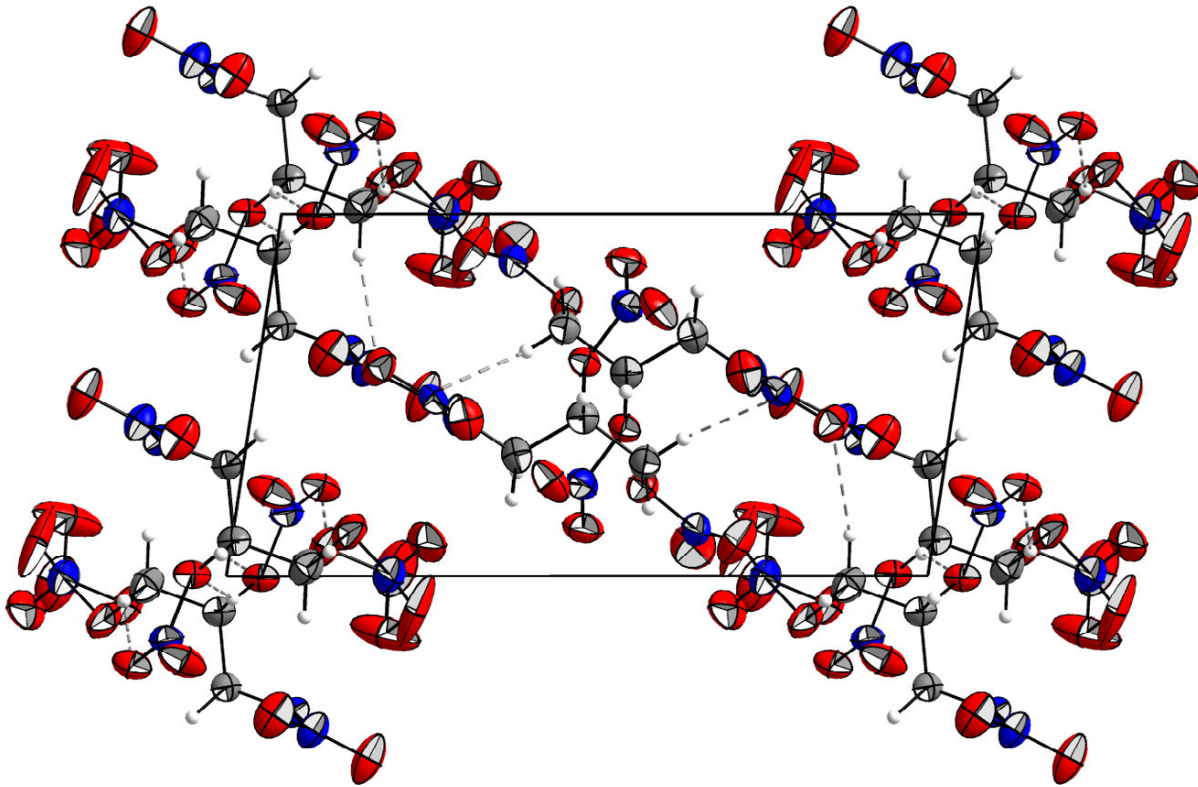
Die Störung der tetraedrischen Umgebung um den Kohlenstoff, also die Aufhebung der  $C_{3v}$ -Symmetrie, wurde schon für diverse andere Nitrater beschrieben und als sogenannter d-Effekt nach SLOVOKHOTOV<sup>[23]</sup> veröffentlicht. Die idealen Tetraederwinkel sind für die Nitrater von **NG-N1** auf  $104.1-105.8^\circ$  verkleinert, während sie im Falle der Nitramine zu einer Vergrößerung auf  $112.2^\circ$  bzw.  $114.7^\circ$  führt.



**Abbildung 5:** Links: Definition der Biegewinkel  $\alpha$  und  $\beta$  einer Nitraminfunktion; Rechts: d-Effekt als Illustration des Winkels  $\gamma$ ,  $\angle(R_1CO)$ , mit  $R_1$  in trans-Stellung relativ zur Nitrofunktion.

Die terminalen N-O-Bindungslängen der Nitramine liegen zwischen  $1.238(4) \text{ \AA}$  und  $1.224(4) \text{ \AA}$ , während für die nichtfehlgeordneten Nitrater N-O-Bindungslängen zwischen  $1.216(6) \text{ \AA}$  und  $1.170(6) \text{ \AA}$  gefunden werden. Die relative Anordnung der Nitrater erfolgt derart, dass die Methylenfunktionen zueinander gestaffelt stehen.

Die Anordnung innerhalb der Kristallstruktur lässt sich als Schichtstruktur umschreiben, wobei innerhalb dieser Schicht die klassische Wasserstoffbrückenbindungen  $N_2-H_{4a} \cdots O_{12}$  zwischen azider Nitraminfunktion und Nitrogruppe des Nitramins wirksam sind. Aufgrund der hohen Azidität der Methylenprotonen, müssen diese in Form von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen bei den auftretenden Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **NG-N1** sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die identifizierten nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $C-H \cdots O$  treten innerhalb der Molekülschichten auf, wobei lediglich die Interaktion  $C1-H_{1b} \cdots O_8$  zwischen den Ebenen vermittelt. Zwischen den Schichten existieren extrem schwache disperse Wechselwirkungen ( $O_3-O_6$ :  $3.024(4) \text{ \AA}$ ), wobei die Größenordnung im Bereich der Summe der VAN DER WAALS Radien liegt. Zusätzlich konnte die starke dipolare N-O-Wechselwirkung zwischen  $N_7-O_{16b}$  identifiziert werden, welche mit einem Kontaktabstand von  $2.799 \text{ \AA}$  signifikant kürzer ist als die Summe der VAN DER WAALS Abstände von Stickstoff und Sauerstoff. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Strukturbildung hauptsächlich in den Interaktionen der terminalen Funktionalitäten begründet liegt.



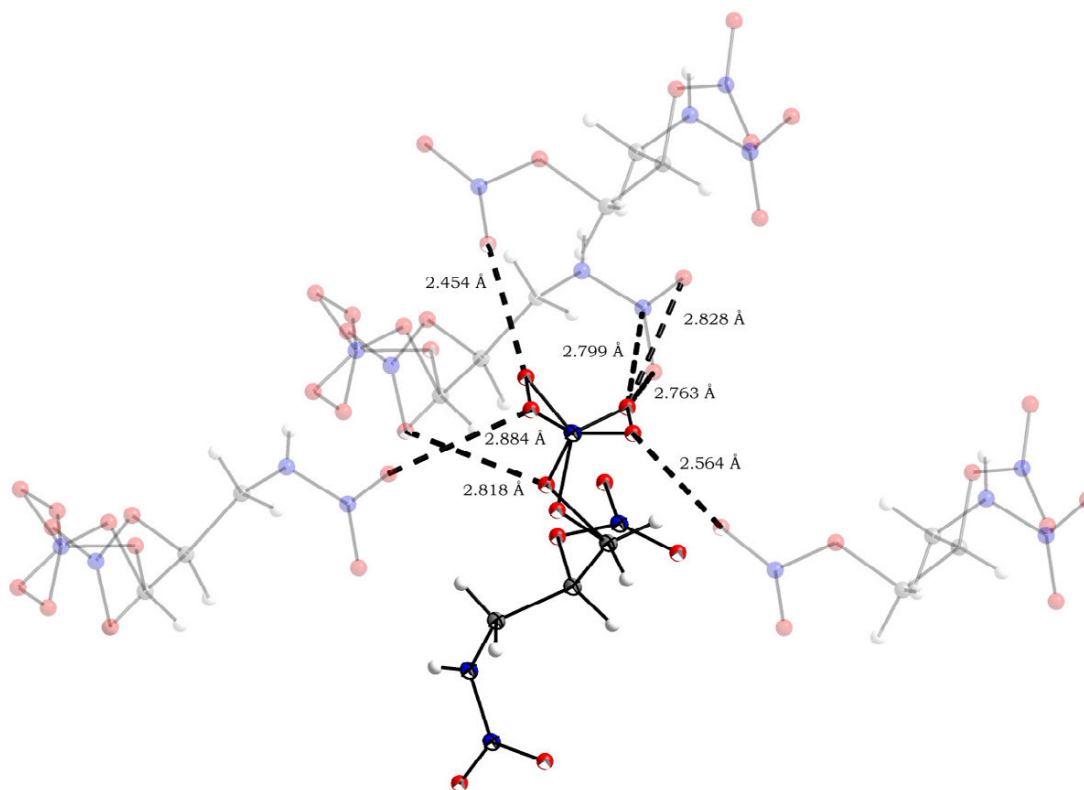
**Abbildung 6:** Kristallstruktur von **NG-N1** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

**Tabelle 2:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **NG-N1**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N2-H4a...O12	0.804 Å	2.357 Å	3.006 Å	138.30°	-0.363 Å inter
N6-H10...O4	0.678 Å	2.654 Å	3.170 Å	135.02°	-0.066 Å inter
N2-H4a...O13	0.804 Å	2.672 Å	3.466 Å	169.83°	-0.048 Å inter
C4-H13a...O4	0.987 Å	2.454 Å	3.398 Å	160.09°	-0.266 Å inter
C4-H13b...O11	0.948 Å	2.475 Å	3.310 Å	146.98°	-0.245 Å inter
C1-H1b...O8	1.036 Å	2.497 Å	3.491 Å	160.63°	-0.223 Å inter
C5-H12a...O9	0.993 Å	2.559 Å	3.431 Å	146.53°	-0.161 Å inter
C3-H3a...O12	0.879 Å	2.594 Å	3.395 Å	152.01°	-0.126 Å inter
C4-H13a...O10	0.987 Å	2.560 Å	3.076 Å	112.58°	-0.160 Å intra
C1-H1a...O15a	0.996 Å	2.565 Å	3.295 Å	129.98°	-0.155 Å intra
C3-H3a...O2	0.879 Å	2.616 Å	3.049 Å	111.43°	-0.104 Å intra
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[24]</sup>				N7-O16b	2.799 Å
N5-O13	3.017 Å	N5-O15b	3.037 Å		
Dipolare WW ΣvdW Radien(O-O) < 3.04 Å <sup>[24]</sup>				O7-O15b	2.454 Å
O8-O16a	2.564 Å	O13-O16b	2.763 Å	O10-O14b	2.818 Å
O12-O16b	2.828 Å	O12-O15a	2.884 Å	O10-O15b	2.985 Å



Die Betrachtung der direkten Umgebung der terminal fehlgeordneten Nitratesterfunktion (siehe Abbildung 7) zeigt, dass beide Nitro-Positionen mit benachbarten Molekülen wechselwirken, wobei diese Interaktionen repulsiver Natur sind und aus diesem Grund vermutlich die Fehlordnung bedingen.

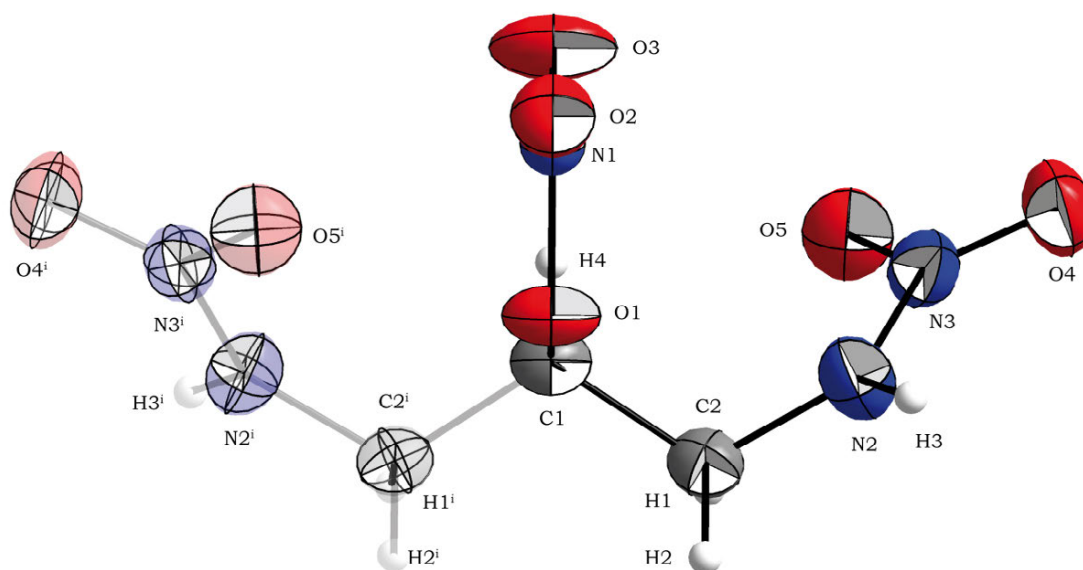


**Abbildung 7:** O–O und N–O Wechselwirkungen von **NG-N1** für die fehlgeordnete Nitratesterfunktion.

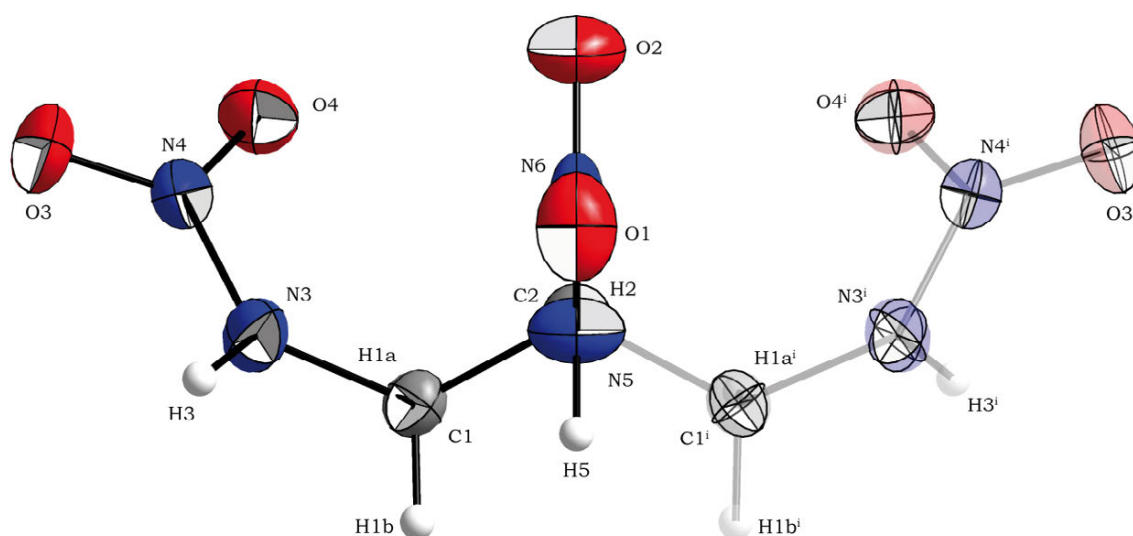
### 2.2.2 1,3-Dinitramino-2-nitroxypentan (NG-N2) und 1,2,3-Trinitraminopropan (NG-N3)

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **NG-N2** und **NG-N3** werden beide Strukturen zusammen im folgenden Abschnitt diskutiert. Geeignete Kristalle für die röntgenographische Charakterisierung konnten für **NG-N2** durch Umkristallisation aus Nitromethan und für **NG-N3** aus Ethylacetat erhalten werden. Die Molekülstruktur von **NG-N2** ist in Abbildung 8 und für **NG-N3** in Abbildung 9 dargestellt. Beide Strukturen zeigen orthorhombische Symmetrie und kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma*. Die Elementarzelle setzt sich aus vier Formeleinheiten zusammen und die Dichte wurde mit 1.798 g cm<sup>-3</sup> (**NG-A2**) bzw. 1.783 g cm<sup>-3</sup> (**NG-A3**) bei 200(2) K bestimmt.

Die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktionen entsprechen mit 1.332(2)–1.326(2) Å der für **NG-N1** gefundenen Größenordnung. Aminobiegewinkel von 4.1° für **NG-N2** und 3.3° für **NG-N3** verdeutlichen die konjugative Beteiligung des freien Elektronenpaares des Aminstickstoffes und den dadurch erhöhten Bindungscharakter. Die terminalen N–O-Bindungslängen der primären Nitramine liegen im Bereich von 1.235(2)–1.205(2) Å, während sie für die Nitratester auf 1.197(3) Å bzw. 1.180(3) Å verkürzt sind.

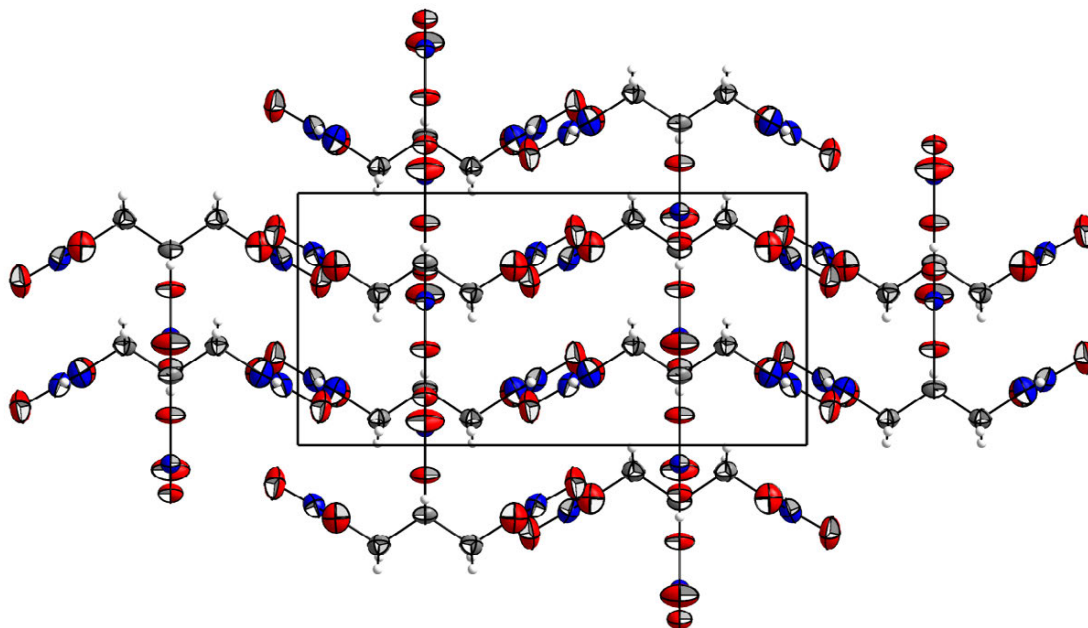


**Abbildung 8:** Molekülstruktur von **NG-N2** (oben). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation: [i]  $[x, 0.5-y, z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N2 1.326(2), N3–O5 1.2293(18), N3–O4 1.231(2), O1–N1 1.399(2), O2–N1 1.197(3), N1–O3 1.180(3), O1–C1 1.456(3), C2–N2 1.440(2).

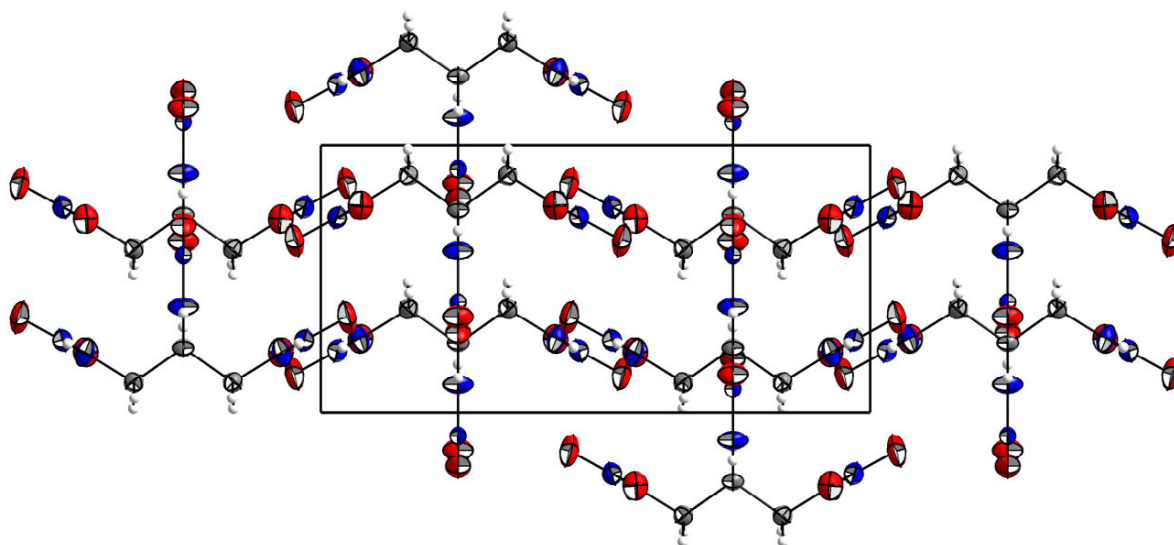


**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **NG-N3**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[x, 1.5-y, z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N5–N6 1.332(2), N4–N3 1.3301(17), C2–N5 1.446(3), C1–N3 1.4409(19), O3–N4 1.2258(16), O4–N4 1.2288(15), O1–N6 1.235(2), O2–N6 1.205(2).

Die Anordnung der Nitroglycerin-analogen Verbindungen **NG-N2** und **NG-N3** innerhalb der Kristallstruktur unterscheidet sich immens von der beobachteten Schichtstruktur des **NG-N1**. Klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen azider Nitraminfunktion und den Nitrogruppen des benachbarten Nitramins bilden gewellte Stränge entlang der kristallographischen *b*-Achse aus, dargestellt in Abbildung 10 und Abbildung 11.



**Abbildung 10:** Kristallstruktur von **NG-N2** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.



**Abbildung 11:** Kristallstruktur von **NG-N3** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

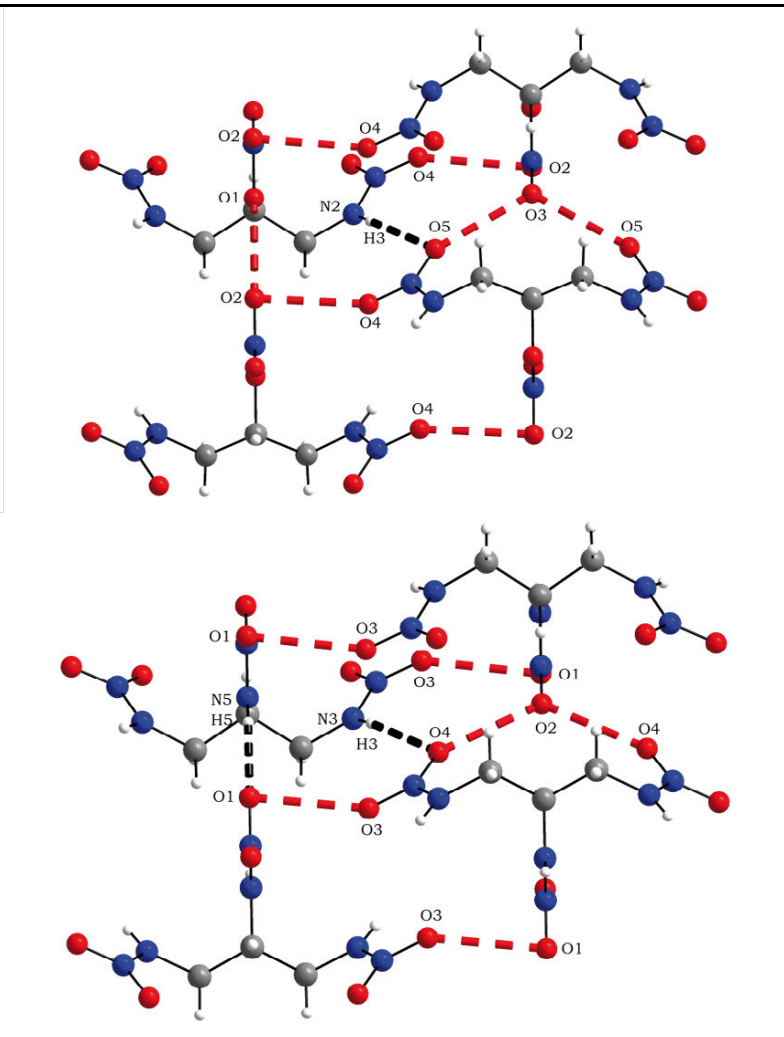
Während für **NG-N2** die zentrale Nitratersterfunktion neben einer attraktiven dipolaren N–O-Wechselwirkung eine Reihe repulsiver O–O-Interaktionen mit benachbarten Nitrogruppen zeigt, konnte für **NG-N3** die klassische Wasserstoffbrückenbindung N5–H5⋯O1 zur benachbarten zentralen Nitraminfunktion identifiziert werden. Sämtliche für **NG-N2** beobachtete Interaktionen sind für **NG-N3** ebenso zu beobachten, wobei die identifizierten Wechselwirkungen in Abbildung 12 dargestellt sind.

**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **NG-N2**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N2-H3...O5	0.786 Å	2.271 Å	3.036 Å	164.63°	-0.449 Å inter
N2-H3...O4	0.786 Å	2.696 Å	3.278 Å	132.36°	-0.024 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[24]</sup>				N1-O4	3.049 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O-O) < 3.04 Å <sup>[24]</sup>				O1-O2	2.803 Å
				O3-O5	2.823 Å
				O2-O4	2.852 Å

**Tabelle 4:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **NG-N3**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N5-H5...O1	0.926 Å	1.929 Å	2.786 Å	153.13°	-0.791 Å inter
N3-H3...O4	0.795 Å	2.267 Å	3.039 Å	163.93°	-0.453 Å inter
C1-H1a...O4	0.945 Å	2.559 Å	3.404 Å	148.91°	-0.161 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[24]</sup>				N6-O3	3.007 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O-O) < 3.04 Å <sup>[24]</sup>				O2-O4	2.809 Å
				O1-O3	2.830 Å

**Abbildung 12:** Wechselwirkungen in **NG-N2** (oben) und **NG-N3** (unten), Klassische Wasserstoffbrückenbindungen sind durch schwarze gebrochene Striche dargestellt, Repulsive O-O Wechselwirkungen sind als rote gebrochene Bindungsstriche hervorgehoben.

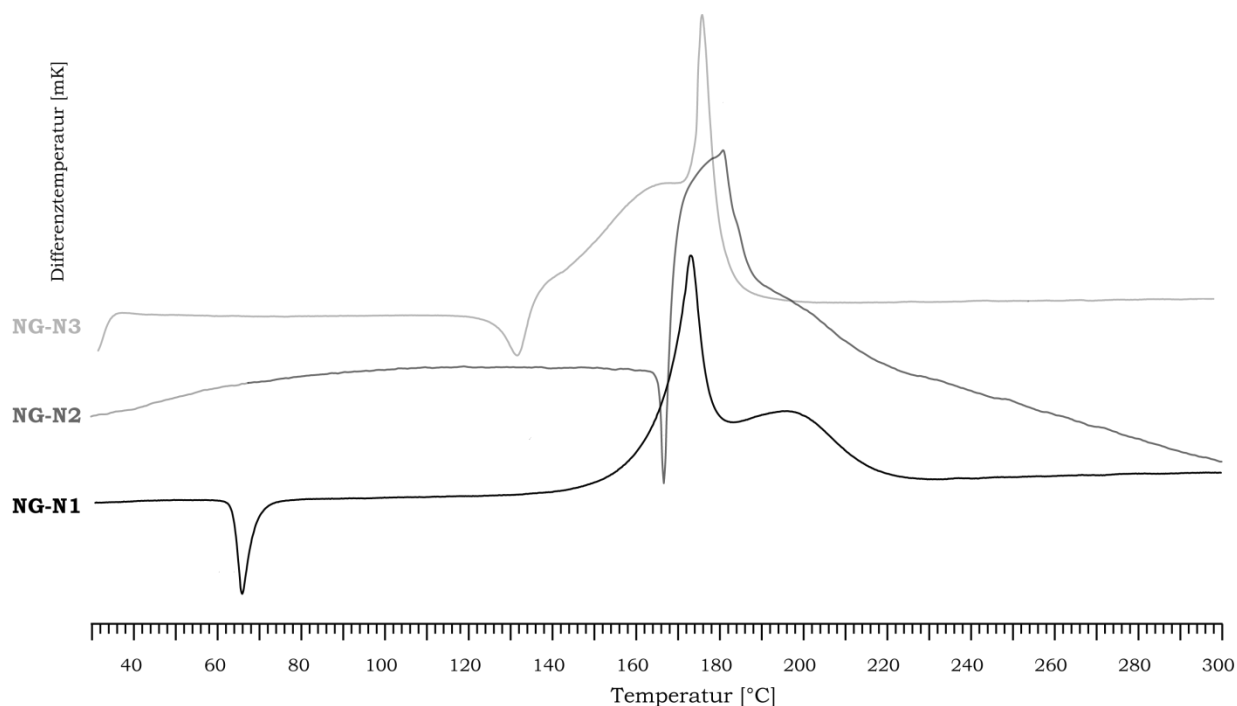
**Tabelle 5:** Details zur Röntgenstrukturanalyse von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**

Verbindung	<b>NG-N1</b>	<b>NG-N2</b>	<b>NG-N3</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	226.1	225.1	224.1
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> (1)	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	7.1363(6)	6.8344(3)	6.7377(3)
<i>b</i> [Å]	8.6355(6)	13.8632(5)	13.8704(7)
<i>c</i> [Å]	13.7048(12)	8.7788(3)	8.9341(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	98.709(9)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	834.83(12)	831.76(6)	834.93(7)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.799	1.798	1.783
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.180	0.175	0.169
<i>F</i> (000)	464	464	464
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	200(2)	200(2)	200(2)
$\theta$ min-max [°]	4.15– 33.56	3.73–33.38	4.56–33.31
Index area	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-17 \leq l \leq 17$	$-8 \leq h \leq 8$ $-15 \leq k \leq 17$ $-10 \leq l \leq 6$	$-10 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	8669	3949	4377
Unabhängige Reflexe	3430	855	952
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	2376	573	638
Parameter/ Beschränkungen	348/1	91/0	94/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0684/0.0424	0.0505/0.0309	0.0529/0.0315
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.1178/0.1012	0.0904/0.0784	0.0769/0.0723
GooF	1.018	1.056	0.899
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.29 / -0.28	+0.18 / -0.18	+0.32 / -0.15
Messkürzel/CCD	dx366 / 743398	cx437 / 696936	ex392 / 743399

## 2.3 Energetische Eigenschaften

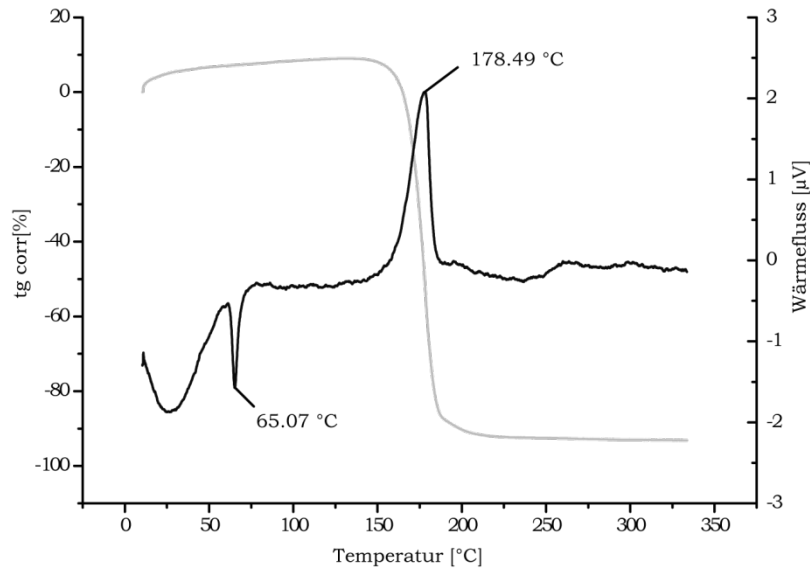
### 2.3.1 Thermoanalytik

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der primären Nitramine **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3** wurden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie an einem *Linseis PT10* DSC Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abbildung 13 dargestellt.

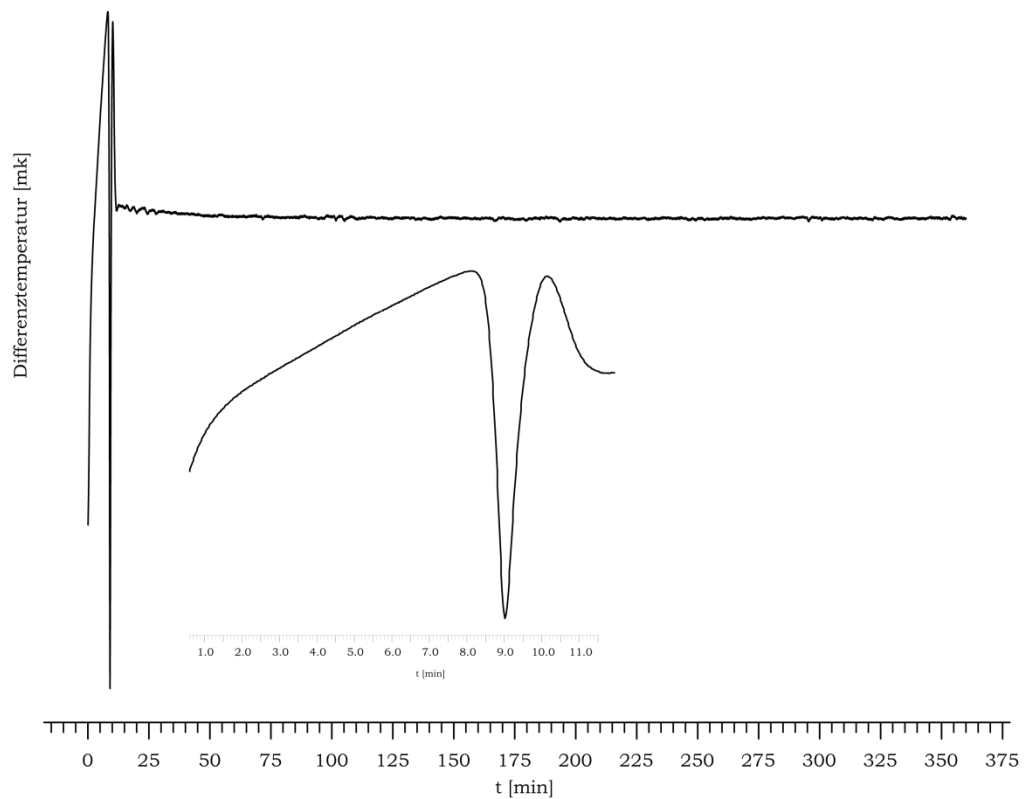


**Abbildung 13:** DSC Thermogramme von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**.

Verglichen mit Nitroglycerin handelt es sich bei den untersuchten Nitraminen um Feststoffe bei Raumtemperatur. Der niedrige Schmelzpunkt von **NG-N1** lässt sich durch die schichtartige Anordnung der Moleküle im Feststoff erklären, deren schwache Wechselwirkungen zwischen die Schichten schon bei geringer Temperatur aufbrechen. Speziell der große thermische Bereich bis zur Zersetzung bei einer Temperatur von  $173 \text{ °C}$  (*onset*) macht die Verbindung interessant für Schmelz-Gieß-Anwendungen. Auch eine Verarbeitung im geschmolzenen Zustand als energetischer Plastifizierer oder Lösemittel, in Analogie zum Nitroglycerin, wäre denkbar und sollte weiterführend untersucht werden. Zur Validierung der Stabilität im geschmolzenen Zustand wurde eine kombinierte Differentialthermoanalyse mit Thermogravimetrie durchgeführt (siehe Abbildung 14), wobei in geschmolzenem Zustand kein Gewichtsverlust beobachtet werden konnte. Auch ein DSC-Experiment für geschmolzenes **NG-N1** bei einer konstanten Temperatur von  $70 \text{ °C}$  über 6 Stunden zeigte keinerlei exotherme Zersetzungsreaktion (siehe Abbildung 15). Zur Überprüfung der chemischen Identität wurde eine Probe für 72 Stunden bei  $70 \text{ °C}$  gehalten und mittels Kernresonanzspektroskopie im Hinblick auf mögliche Zersetzungsprodukte untersucht, wobei auch hier keinerlei Zersetzung zu beobachten war.

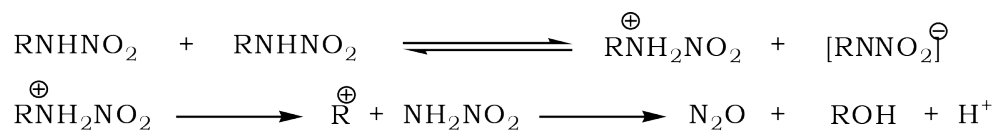


**Abbildung 14:** DTA-TG Messung von **NG-N1**.



**Abbildung 15:** DSC Messung von **NG-N1** in geschmolzener Form bei 70 °C.

Dies ist für primäre Nitramine ein gänzlich untypisches Verhalten, da der Schmelzprozess von der autokatalytischen Zersetzung zu  $N_2O$  und dem entsprechenden Alkohol begleitet wird. ASTACHOV formuliert für den ersten Schritt der Zersetzung nachfolgende Autoprotolysereaktion<sup>[10]</sup>.



**Abbildung 16:** Zersetzung von primären Nitraminen in der Schmelze nach ASTACHOV.

Nach bestem Wissen ist **NG-N1** somit das bisher einzige primäre Nitramin, das unzersetzt geschmolzen werden kann. Eine Einführung weiterer Nitraminfunktionen führt, wie der Vergleich der Thermogramme in Abbildung 13 belegt, zu einer Zersetzung im geschmolzenen Zustand unter Bildung von  $N_2O$ .

### 2.3.2 Detonationsparameter

Zur Bestimmung der energetischen Eigenschaften wurden die Empfindlichkeiten gegenüber Schlag- und Reibeinitiiierung bestimmt, wobei nach STANAG 4489<sup>[25]</sup> und STANAG 4487<sup>[26]</sup> an den BAM-Gerätschaften verfahren wurde. Die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung wurde an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* gemessen.

Zur Berechnung der Detonationsparameter werden die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ$  der Gasphase, entsprechend der Atomisierungsenergie Methode<sup>[27]</sup> unter Verwendung der modifizierten *CBS-4M* Methode nach PETERSSON<sup>[28]</sup> mit dem *Gaussian G03W* (revision B.03) Programm Paket<sup>[29]</sup> berechnet und anschließend in die molaren Standardbildungsenergien  $\Delta_f U_m$  überführt. Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN Gesetz<sup>[30]</sup> durchgeführt. Die Berechnung der Detonationsparameter erfolgt mit dem Programm Paket *EXPLO5* (Version 5.04). Die in Tabelle 6 angegebenen Detonationsparameter wurden bei theoretisch maximaler Dichte berechnet, wobei die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten Kristalldichten verwendet wurden. Die experimentelle Bestimmung der Verbrennungsenergien durch kalorimetrische Messungen in einer Sauerstoffbombe lieferte nur bedingt reproduzierbare Messergebnisse. Die Ursache hierfür liegt bei der als internen Standard verwendeten Benzoesäure. Diese führt aufgrund ihrer Azidität zu einer merklichen Zersetzung der primären Nitramine.

Verglichen mit Nitroglycerin sind die Sensitivitäten der dargestellten Nitroglycerin-analogen Verbindungen **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3** signifikant verringert. Die drastisch reduzierte Schlagempfindlichkeit von **NG-N1** mit  $>14\text{ J}$  ist phänomenologisch nur durch die ausgebildete Schichtstruktur zu erklären. In Analogie zu FOX 12 (Guanylharnstoffdinitramid), welches ebenfalls eine Schichtstruktur ausbildet, wirken die Molekülschichten wie Gleitebenen und nehmen einen Teil der Schlagenergie in einer Form von Deformationsenergie unter Verschiebung der Ebenen auf. Da zwischen den Ebenen lediglich schwache Wechselwirkungen in der Größenordnung der VAN DER WAALS Abstände existieren, findet kein Bindungsbruch statt, und eine Initiierung ist erst bei höheren Energiewerten möglich<sup>[31]</sup>. Die berechneten Leistungsparameter aller Nitroglycerin-analogen Verbindungen sind durch die Steigerung der Packungsdichte von  $1.591\text{ g cm}^{-3}$  für Nitroglycerin auf  $1.783\text{ g cm}^{-3}$  für **NG-N3** über  $1.798\text{ g cm}^{-3}$  für **NG-N2** bis  $1.799\text{ g cm}^{-3}$  für **NG-N1** deutlich verbessert. Zusätzlich wird durch Einführung von Nitraminfunktionen der endotherme Charakter erhöht, was ebenso zu verbesserten Leistungsparametern führt. Die Detonationsgeschwindigkeiten werden von  $8524\text{ m s}^{-1}$  für **NG-N1** über  $8595\text{ m s}^{-1}$  für **NG-N3** bis  $8717\text{ m s}^{-1}$  für **NG-N2** berechnet. Ferner sind die diskutierten Verbindungen bzgl. ihres Detonationsdruckes und dem Volumen der gebildeten gasförmigen Produkte dem



Nitroglycerin deutlich überlegen und sogar vergleichbar mit dem heute Verwendung findenden RDX (Cyclotrimethylentrinitramin).

**Tabelle 6:** Energetische Eigenschaften von **NG-N1**, **NG-N2** und **NG-N3**

Verbindung	<b>NG</b>	<b>NG-N1</b>	<b>NG-N2</b>	<b>NG-N3</b>
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	227.1	226.1	225.1	224.1
Schlagempfindlichkeit IS[J]	0.2	14	7	7
Reibeempfindlichkeit FS [N]	360	96	96	144
Elektrische Entladung ESD [J]	-	1.1	0.6	0.4
Sauerstoffbilanz $\Omega$ [%]	3.5	-7.1	-17.8	-28.6
Zersetzungstemperatur $T_{\text{Zer}}$ [°C]	143	173	168	134
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.591	1.799	1.798	1.783
$\Delta_f H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-1633	-1495	-609	-719
$\Delta_f U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-1384	-1396	-504	-608
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-6084	-5980	-6096	-5319
Explosionstemperatur $T_{\text{ex}}$ [K]	4554	4214	4131	3599
Detonationsdruck $p$ [kbar]	256	333	347	318
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	7804	8524	8717	8595
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	714	727	751	791
Spezifischer Impuls $I_{\text{sp}}$ ( $p = 60 \text{ bar}$ ) [s]	241	247	256	241

Um die theoretisch bestimmte Detonationsgeschwindigkeit und die Initiiierbarkeit von **NG-N1** zu überprüfen, wurde die Detonationsgeschwindigkeit experimentell ermittelt. Hierzu wurde die Detonationsfront mit Glasfaserkabeln optisch detektiert und mit Hilfe des OZM Meßsystems *EXPLOMET-FO-2000* ausgewertet. Ein zylindrisches Rohr mit einem Durchmesser von 14 mm wurde mit zwei Glasfaserkabeln im Abstand von 2.0 cm versehen. Zur Initiiierung wurde ein elektrischer Zünder (40 V, 5 A) PETN-SAcN verwendet, welcher mit 1 g PETN (Pentaerythritoltetranitrat) und 0.2 g Silberacetylidnitrat geladen wurde. Die Detonationsgeschwindigkeit wurde bei einer Ladungsdichte von 1.0 g cm<sup>-3</sup> mit 5405 ms<sup>-1</sup> gemessen, was im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 5673 m s<sup>-1</sup> ist. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der Detonationsgeschwindigkeitsmessung sind in Abbildung 17 wiedergegeben.

Die Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit für **NG-A2** wurde mit einem vergleichbarem Aufbau durchgeführt, wobei die Abweichungen vom theoretisch berechneten Wert bei einer Dichte von  $0.61 \text{ g cm}^{-3}$  mit  $-3.7 \%$  und bei  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  mit  $+6.8 \%$  innerhalb der experimentellen Messgenauigkeit liegen.



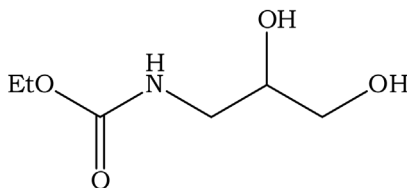
**Abbildung 17:** Experimentelle Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit von **NG-N1**; Hochgeschwindigkeitsaufnahme mit 4000 Bildern pro Sekunde, Zeitraum 0.75 ms.

### 3 Fazit

Die Einführung primärer Nitramine an Stelle der Nitratesterfunktionen in Nitroglycerin führt aufgrund der Ausbildung von klassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  zu einer verbesserten Materialdichte und höheren Standardbildungsenthalpien. Hierdurch werden die Detonationsparameter drastisch verbessert, was für **NG-N1** und **NG-N2** experimentell überprüft wurde. Gleichzeitig führen die diskutierten Wechselwirkungen zu einer deutlichen Reduzierung der Schlagempfindlichkeit. In besonderem Maße ist hierbei **NG-N1** aufgrund des sehr starken Desensibilisierungseffekts hervorzuheben, welcher im Hinblick auf die ausgebildete Schichtstruktur diskutiert wurde. Die thermische Stabilität der dargestellten Verbindungen wurde mit diversen Methoden untersucht, wobei auch hier **NG-N1** bemerkenswerte Materialeigenschaften zeigt. Eine Eignung für diverse Anwendungen in Schmelz-Gieß-Prozessen wurde durch Untersuchung der Stabilität in geschmolzener Form mit diversen Methoden nachgewiesen. Während **NG-N3** aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur und der Instabilität gegenüber Säuren für Anwendungen weniger interessant ist, zeigt **NG-N2** bedingt durch den höheren endothermen Charakter und der hohen Materialdichte die besten Detonationsparameter im Vergleich mit den hier diskutierten Nitraminen.

## 4 Experimenteller Teil

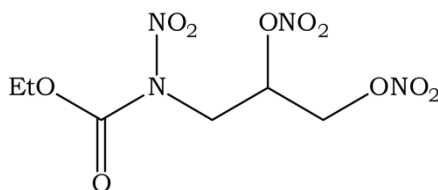
### 4.1 Ethyl-2,3-dihydroxypropylcarbamate (1)



6.03 g (66.2 mmol) 3-Amino-1,2-propandiol werden in 25 mL Wasser gelöst und mit 25 mL Ethylacetat überschichtet. Unter Rühren und Eiskühlung wird 3.59 g (33.1 mmol) Ethylchloroformat langsam zugetropft. Daraufhin werden weitere 3.59 g Ethylchloroformat (33.1 mmol) sowie 33 mL 2 M Natriumhydroxid-Lösung gleichzeitig zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Anschließend wird für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Ethylacetat extrahiert (6 x 100 mL), wobei die wässrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt ist. Die extrahierten Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und in *vacuo* evaporiert, wobei ein gelbliches hochviskoses Öl verbleibt. Zur Aufreinigung wird das Reaktionsprodukt unter Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei 120–135 °C destilliert und man erhält 5.17 g (31.7 mmol, 48 %) einer farblosen öligen Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 6.10–5.70 (br, 1H,  $\text{NH}$ ), 4.35–4.25 (br, 2H,  $\text{OH}$ ), 3.98 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.69–3.61 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 3.50 (dd,  $J_{\text{gem}} = 11.6$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 3.9$  Hz, 1H,  $\text{HCHOH}$ ), 3.41 (dd,  $J_{\text{gem}} = 11.6$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{HCHOH}$ ), 3.18 (dd,  $J_{\text{gem}} = 14.0$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 4.5$  Hz, 1H,  $\text{HCHNH}$ ), 3.06 (dd,  $J_{\text{gem}} = 14.1$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{HCHNH}$ ), 1.22 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 157.8 ( $\text{CO}$ ), 71.2 ( $\text{CH}$ ), 63.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 61.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 43.3 ( $\text{NHCH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3317 (m), 2981 (w), 2935 (w), 2873 (w), 1695 (vs), 1682 (vs), 1532 (s), 1442 (w), 1382 (w), 1333 (w), 1253 (vs), 1173 (m), 1147 (w), 1103 (m), 1028 (vs), 909 (vw), 873 (vw), 778 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3259 (7), 2975 (59), 2937 (100), 2879 (15), 1688 (33), 1537 (28), 1455 (63), 1384 (39), 1302 (41), 1274 (47), 1251 (41), 1175 (35), 1116 (63), 1095 (57), 1045 (45), 982 (38), 877 (62), 815 (40), 688 (33), 457 (58), 377 (63), 354 (61). **EA**: Berechnet: C 44.16 %, H 8.03 %, N 8.58 %. Gefunden: C 43.60 %, H 8.27 %, N 8.39 %.

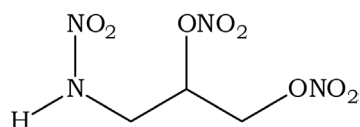
### 4.2 Ethyl-2,3-bisnitroxypropylnitrocarbamate (2)



Zu 10.6 g (168.2 mmol) rauchender Salpetersäure, welche auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt ist, wird tropfenweise 1.95 g (12.0 mmol) **1** zugegeben, wobei die Temperatur zwischen  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Man lässt eine Stunde unter Eiskühlung rühren und gibt die Reaktionsmischung auf 70 g Eis, wobei **2** als gelbes öliges Rohprodukt anfällt. Die wässrige Phase wird verworfen und das verbleibende Öl in Diethylether aufgenommen und mehrfach gegen gesättigte Natriumhydrogencarbonat Lösung neutral gewaschen. Daraufhin wird die organische Phase mit Wasser gewaschen (2 x 100 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 2.49 g (8.4 mmol, 70 %) **2** als gelbe Flüssigkeit.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 5.71–5.65 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 4.97 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.8\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{cis}} = 2.8\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{HCHNNO}_2$ ), 4.83 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.6\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{trans}} = 5.8\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{HCHNNO}_2$ ), 4.48 (d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 4.28 (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.25 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 150.0 ( $\text{CO}$ ), 77.4 ( $\text{CH}$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 65.3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{NNO}_2\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ :  $-44$  ( $\text{NNO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2990 (w), 2472 (w), 2026 (vw), 1973 (vw), 1774 (m), 1718 (m), 1641 (s), 1581 (s), 1429 (m), 1369 (m), 1326 (w), 1270 (s), 1236 (w), 1220 (w), 1177 (s), 1154 (s), 1094 (m), 1054 (w), 988 (s), 832 (vs), 749 (s), 676 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2982 (100), 2946 (63), 2902 (17), 2879 (16), 2781 (4), 2775 (3), 2735 (3), 1776 (11), 1750 (6), 1742 (7), 1657 (11), 1647 (11), 1584 (9), 1500 (4), 1456 (24), 1435 (18), 1399 (14), 1394 (13), 1384 (11), 1371 (13), 1329 (34), 1295 (69), 1243 (17), 1214 (12), 1181 (5), 1136 (9), 1113 (21), 1099 (19), 1055 (7), 1037 (7), 1020 (6), 994 (5), 923 (4), 866 (74), 801 (7), 752 (5), 729 (6), 688 (14), 642 (7), 607 (12), 554 (22), 530 (22), 455 (25), 359 (24), 328 (26), 316 (24), 304 (25), 298 (24), 279 (23), 244 (34), 237 (34), 217 (25). **MS** ( $\text{DEI}^+$ ):  $m/z$  (%): 299 (100)  $[\text{M} + \text{H}]$ , 245 (30)  $[\text{M} - \text{NO}_2]$ , 192 (10)  $[\text{M} - \text{NO}_2 - \text{ONO}_2]$ , 147 (42)  $[\text{M} - \text{NO}_2 - \text{ONO}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_3]$ , 57 (37)  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]$ . **EA**: Berechnet: C 24.17 %, H 3.38 %, N 18.79 %. Gefunden: C 24.32 %, H 3.53 %, N 18.81 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane (NG-N1)

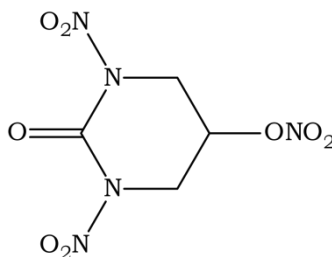


1.1 g (3.7 mmol) **2** werden in 20 mL trockenem Diethylether gelöst und auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Für 5 Minuten wird gasförmiger Ammoniak in die Lösung eingeleitet, wobei eine sofortige Trübung der Reaktionslösung auftritt. Das Ende der Reaktion wird durch das Auftreten eines weißlichen Niederschlags angezeigt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser (2 x 25 mL) extrahiert und auf 20 g Eis gegeben. Anschließend wird mit wässriger HCl gegen Methylorange titriert, wobei der Endpunkt der Titration mit dem Ausfallen von **NG-N1** verbunden ist. Alternativ hierzu kann das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und über

Magnesiumsulfat getrocknet werden. Nach Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 0.79 g (3.5 mmol, 95 %) **NG-N1** als schwach gelblichen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 12.35–12.29 (br, 1H, NH), 5.63–5.57 (m, 1H, CH), 4.93 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.8$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 3.1$  Hz, 1H, HCHONO<sub>2</sub>), 4.78 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.8$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 6.2$  Hz, 1H, HCHONO<sub>2</sub>), 3.99 (dd,  $J_{\text{gem}} = 15.5$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 4.2$  Hz, 1H, HCHNNO<sub>2</sub>), 3.75 (dd,  $J_{\text{gem}} = 15.4$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 7.5$  Hz, 1H, HCHNNO<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 77.1 (CH), 70.7 (CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>), 44.0 (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -31 (NHNO<sub>2</sub>), -48 (ONO<sub>2</sub>), -50 (ONO<sub>2</sub>) -312 (NHNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3309 (s), 3005 (vw), 2904(vw), 1646 (vs), 1628 (vs), 1586 (vs), 1530 (vw), 1435 (s), 1405 (m), 1378 (m), 1334 (s), 1265 (vs), 1149 (m), 1105 (m), 1075 (s), 1042 (m), 986 (vw), 915 (w), 876 (s), 834 (vs), 775 (w), 748 (m), 724 (w), 686 (w), 653 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3296 (3), 2998 (54), 2977 (32), 2958 (36), 2906 (5), 1670 (7), 1659 (10), 1631 (8), 1591 (3), 1465 (12), 1438 (8), 1397 (27), 1364 (22), 1335 (28), 1313 (12), 1285 (100), 1235 (15), 1153 (16), 1118 (31), 1091 (3), 1076 (7), 1046 (22), 987 (18), 932 (16), 914 (11), 877 (39), 846 (25), 757 (7), 728 (9), 689 (11), 656 (16), 610 (25), 560 (43), 528 (27), 454 (26), 359 (12), 340 (11), 285 (14), 242 (47). **EA**: Berechnet: C 15.94 %, H 2.67 %, N 24.78 %; Gefunden: C 16.24 %, H 2.55 %, N 29.32 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 65$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 73$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 14 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 96 N (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 1.1 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.4 1,3-Dinitro-5-nitroso-1,3-diazacyclohexan-2-on (4)

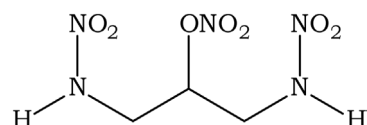


5.0 g (43.1 mmol) 1,3-Diazacyclohexan-2-on (**3**), dargestellt in Anlehnung nach LEUNG<sup>[32]</sup>, werden in eine auf -15 °C gekühlten Acetanhydrid Lösung gegeben. Zu dieser Suspension wird innerhalb von 30 Minuten 16.3 g (258.4 mmol) rauchende Salpetersäure hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird für drei Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt, ehe sie auf 100 mL Eiswasser gegeben wird. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Umkristallisation aus Essigsäure erhält man 9.5 g (37.9 mmol, 88 %) **4**.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 5.93–5.82 (m, 1H, CH), 4.54 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.7$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 2.4$  Hz, 2H, HCH), 4.42 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.7$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 3.3$  Hz, 2H, HCH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 145.1 (CO), 72.2 (CH), 50.6 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -27 (NNO<sub>2</sub>), -47 (ONO<sub>2</sub>), -232 (NNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3037 (s), 3003 (m), 2985 (m), 2964 (m), 2926 (m),

2860 (m), 1756 (vs), 1671 (s), 1656 (s), 1598 (s), 1587 (s), 1454 (s), 1424 (w), 1387 (m), 1365 (m), 1301 (s), 1289 (s), 1265 (s), 1250 (s), 1200 (m), 1122 (s), 1097 (s), 1067 (s), 1046 (s), 958 (m), 926 (m), 915 (m), 891 (s), 865 (s), 824 (m), 800 (m), 753 (m), 745 (m), 713 (m), 697 (w), 684 (m), 607 (w), 589 (w), 561 (w), 518 (w), 473 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3038 (41), 3003 (32), 2980 (29), 2966 (42), 1753 (21), 1679 (7), 1656 (15), 1602 (23), 1577 (21), 1457 (24), 1427 (5), 1390 (11), 1366 (15), 1341 (7), 1298 (82), 1286 (100), 1265 (33), 1255 (32), 1200 (10), 1117 (12), 1100 (26), 1064 (11), 1054 (11), 961 (8), 926 (8), 919 (8), 902 (4), 847 (27), 820 (11), 803 (70), 758 (8), 747 (4), 714 (7), 697 (10), 684 (22), 609 (8), 590 (12), 563 (27), 542 (7), 520 (17), 473 (8), 455 (14), 353 (35), 338 (57), 288 (19), 255 (30), 220 (19), 206 (17). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 252 (100) [M +H], 57 (32), 43 (6). **EA**: Berechnet: C 19.13 %, H 2.01 %, N 27.89 %; Gefunden: C 19.13 %, H 2.16 %, N 27.93 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 82 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}$  (onset) = 180 °C.

#### 4.5 1,3-Dinitramino-2-nitroxypropan (NG-N2)

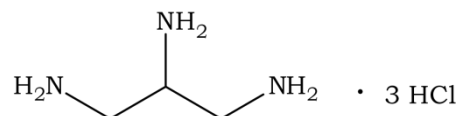


5.0 g (19.9 mmol) **4** werden in 50 mL Aceton gelöst und mit 5 mL Wasser, sowie 10 mL Eisessig versetzt. Mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure (65 %) wird auf pH = 2 eingestellt. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden refluxiert und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Umkristallisation aus Nitromethan erhält man 3.8 g (16.0 mmol, 85 %) **NG-N2** als farblosen kristallinen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 12.29 (s, 2H,  $\text{NHNO}_2$ ), 5.47–5.40 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 3.92 (dd,  $J_{\text{gem}} = 15.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{cis}} = 3.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HCH}$ ), 3.64 (dd,  $J_{\text{gem}} = 15.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{trans}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HCH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 77.8 ( $\text{CH}$ ), 44.7 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -27 ( $\text{NHNO}_2$ ), -45 ( $\text{ONO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3287 (s), 3020 (m), 2996 (m), 2951 (m), 2919 (m), 1655 (vs), 1585 (s), 1545 (m), 1444 (s), 1417 (m), 1395 (w), 1388 (m), 1370 (w), 1352 (s), 1282 (s), 1252 (m), 1150 (w), 1129 (m), 1112 (m), 1055 (s), 962 (w), 895 (s), 872 (w), 843 (s), 774 (m), 743 (m), 735 (w), 687 (m), 656 (w), 624 (w), 554 (w), 519 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3281 (36), 3263 (35), 3021 (22), 2996 (52), 2956 (52), 1651 (28), 1599 (10), 1555 (13), 1440 (24), 1404 (42), 1395 (66), 1369 (27), 1339 (45), 1296 (85), 1279 (47), 1253 (20), 1151 (44), 1113 (54), 1066 (21), 1054 (34), 965 (100), 894 (12), 872 (17), 837 (40), 778 (8), 733 (14), 690 (21), 660 (15), 626 (16), 556 (54), 532 (18), 430 (50), 348 (18), 312 (48), 263 (24), 239 (37), 214 (19), 187 (51), 168 (30), 137 (48), 131 (47), 109 (18). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 226 (0.5) [M +H], 177 (0.3) [M -NO<sub>2</sub> -2H], 132 (0.9) [M -2NO<sub>2</sub>], 72 (2.3), 57 (100), 43 (30). **EA**: Berechnet: C 16.01 %, H 3.13 %, N 31.11 %; Gefunden: C 16.02 %, H 3.01 %, N 30.85 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 166 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}$  (onset) = 168 °C.

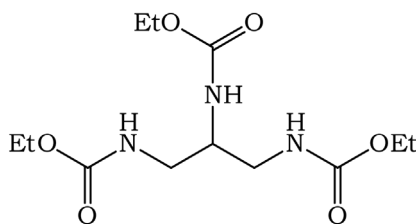
**BAM-Schlagempfindlichkeit:** > 7 J (250–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:** > 96 N (250–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.6 J (250–500  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.6 1,2,3-Triaminopropan $\cdot$ HCl (**5**)



15.36 g (30.0 mmol) 1,2,3-Propantriyl-tribenzensulphonat, dargestellt nach der Methode von HEGTSCHWEILER<sup>[13]</sup>, werden in 350 mL Dimethylformamid gelöst und mit 9.75 g Natriumazid (150.0 mmol) für 14 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 130 mL Wasser wird mit Diethylether (6 x 100 mL) extrahiert, mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird mit 230 mL THF verdünnt und am Rotationsverdampfer auf ca. 200 mL eingengt. 23.6 g (90.0 mmol) Triphenylphosphin werden in 230 mL THF gelöst und langsam unter Rühren zu der zuvor dargestellten Lösung von ca. 5.0 g (30.0 mmol) 1,2,3-Triazidopropane in 200 mL THF bei Raumtemperatur hinzutropft. Die Reaktionsmischung wird für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe sie mit 20 mL Wasser versetzt und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und in Ethanol aufgenommen. Ansäuern mit 37 % wässriger HCl-Lösung liefert 5.6 g (28.2 mmol, 86 %) **5**.

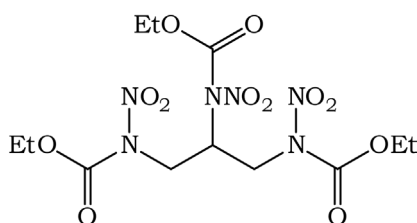
#### 4.7 Triethyl-propan-1,2,3-triyltricarbamate (**6**)



4.8 g (24.2 mmol) **5** werden in 40 mL Wasser gelöst und mit 80 mL Ethylacetat überschichtet. 37 mL einer 2 M Natriumhydroxid Lösung werden hinzugegeben um die freie Base zu erzeugen. Daraufhin werden 3.9 g (35.9 mmol) Ethylchloroformat tropfenweise unter Eiskühlung hinzugegeben. Anschließend werden weitere 3.9 g (35.9 mmol) Ethylchloroformat simultan mit 37 mL 2 M Natriumhydroxid Lösung zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung rührt für 14 Stunden bei Raumtemperatur, ehe sie mit Ethylacetat (6 x 100 mL) extrahiert und gegen Wasser (2 x 100 mL) gewaschen wird. Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer liefert 5.3 g (17.4 mmol, 71 %) **6** als weißen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 6.96 (t,  $J$  = 5.4 Hz, 2H, NH), 6.75 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, NH), 4.00–3.91 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.59–3.48 (m, 1H, CH), 3.08–2.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 9H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 157.0 (C=O), 156.5 (C=O), 60.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 60.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.5 (CH), 42.3 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3317 (s), 3069 (vw), 2980 (w), 2937 (w), 1681 (vs), 1537 (vs), 1481 (w), 1440 (w), 1367 (w), 1334 (w), 1287 (ms), 1262 (s), 1242 (s), 1152 (m), 1069 (m), 1031 (m), 917 (vw), 878 (vw), 846 (vw), 779 (w), 657 (m). **MS** (DEI+)  $m/z$  (%): 306 (0.37) [M + H], 260 (22) [M - OEt], 203 (100) [M - H<sub>2</sub>CNHCO<sub>2</sub>Et], 187 (10) [M - OEt - CO<sub>2</sub>Et], 157 (87) [M - 2CO<sub>2</sub>Et - 2H], 115 (24) [M - OEt - 2CO<sub>2</sub>Et], 85 (44) [M - 3CO<sub>2</sub>Et - H]. **EA**: Berechnet: C 47.20%, H 7.59%, N 13.76%. Gefunden: C 47.17%, H 6.97%, N 13.66%. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 105 °C.

#### 4.8 Triethyl-propan-1,2,3-triyltrinitrocarbamate (7)

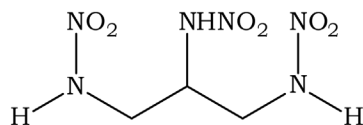


Eine bei 0 °C gekühlte Lösung aus 10.0 g (48 mmol) Trifluoracetanhydrid und 5.4 g (86 mmol) rauchender Salpetersäure wird auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Nitriermischung wird 2.0 g (6.6 mmol) **6** in kleinen Portionen hinzu gegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird die auf 0 °C erwärmte Reaktionsmischung auf 100 g Eis gegeben, wobei das Rohprodukt als farbloses Öl anfällt. Dieses wird in Diethylether aufgenommen und gegen Natriumhydrogencarbonat Lösung neutral gewaschen. Anschließend wäscht man mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 2.8 g (6.2 mmol, 95 %) **7** als gelbliches Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 5.21–5.07 (m, 1H, CH), 4.71 (dd,  $J_{\text{gem}}$  = 16.2 Hz,  $J_{\text{trans}}$  = 9.1 Hz, 2H, HCH), 4.45 (dd,  $J_{\text{gem}}$  = 16.2 Hz,  $J_{\text{cis}}$  = 3.9 Hz, 2H, HCH), 4.31–4.20 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 150.1 (C=O), 149.8 (C=O), 65.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 58.0 (CH), 48.4 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -44 (NNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 2988 (w), 2943 (vw), 2914 (vw), 1772 (vs), 1740 (s), 1574 (vs), 1467 (vw), 1442 (w), 1370 (w), 1333 (vw), 1287 (vw), 1236 (m), 1197 (s), 1172 (vs), 1150 (vs), 1096 (m), 986 (s), 944 (m), 866 (s), 801 (vw), 747 (w), 736 (w). **MS** (DEI+)  $m/z$  (%): 441 (0.6) [M + H], 395 (7) [M - OEt, M - NO<sub>2</sub> + H], 348 (3) [M - 2NO<sub>2</sub>], 293 (9) [M - CH<sub>2</sub>(NNO<sub>2</sub>COOEt)], 230 (5) [M - 2NO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>Et - OEt], 202 (13) [M - 2NO<sub>2</sub> - 2CO<sub>2</sub>Et], 201 (4) [M - 3NO<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>(NNO<sub>2</sub>COOEt)], 149 (30) [CH<sub>2</sub>(NNO<sub>2</sub>COOEt) + 2H], 75 (75) [CH<sub>2</sub>NHNO<sub>2</sub>]. **EA**: Berechnet: C 32.73 %, H 4.58 %, N 19.09 %; Gefunden: C 32.98 %, H 4.58 %, N 18.85 %.



#### 4.9 1,2,3-Trinitraminopropane (NG-N3)



Zu 30 mL konzentrierten Ammoniak Lösung werden 2.2 g (5.0 mmol) **7** gegeben und die Reaktionsmischung auf 70 °C unter Rühren erwärmt. Nach 15 Minuten wird auf 5 °C gekühlt und mit wässriger HCl auf pH = 2 eingestellt. Die Reaktionsmischung wird mit Ethylacetat (5 x 25 ml) extrahiert und anschließend gegen Wasser gewaschen. Die organische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Es verbleiben 0.84 g (3.7 mmol, 75 %) **NG-N3** als schwach gelblicher Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 12.35–12.00 (br, 3H, NH), 4.50–4.38 (m, 1H, CH), 3.71 (dd,  $J_{\text{gem}} = 14.8$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 4.4$  Hz, 2H, HCH), 3.46 (dd,  $J_{\text{gem}} = 14.7$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 8.3$  Hz, 2H, HCH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 51.9 (CH), 44.9 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: –27 (NHNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3360 (vs), 3275 (vs), 2994 (m), 2957 (m), 1576 (s), 1554 (s), 1422 (s), 1392 (s), 1379 (s), 1337 (vs), 1305 (vs), 1287 (vs), 1241 (s), 1267 (s), 1148 (m), 1121 (m), 1070 (m), 881 (w), 871 (w), 772 (w), 762 (w), 749 (w), 655 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3355 (9), 3278 (13), 3009 (31), 2996 (41), 2960 (97), 1595 (7), 1580 (7), 1557 (5), 1526 (4), 1440 (18), 1433 (18), 1393 (53), 1365 (29), 1338 (31), 1305 (39), 1292 (37), 1276 (44), 1242 (4), 1136 (100), 1108 (42), 1056 (51), 979 (93), 872 (13), 751 (9), 718 (6), 660 (5), 636 (10), 560 (30), 432 (15), 345 (6), 302 (31), 266 (20), 189 (38). **MS** (DEI+)  $m/z$  (%): 226 (1) [M + 2H], 149 (7) [M – CH<sub>2</sub>NHNO<sub>2</sub>], 131 (3) [M – 2NO<sub>2</sub> – H], 105 (27) [M – 2NHNO<sub>2</sub> + 3H], 75 (100) [CH<sub>2</sub>NHNO<sub>2</sub>], 46 (100) [NO<sub>2</sub>], 44 (100) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH + 2H]. **EA**: Berechnet: C 16.08 %, H 3.60 %, N 37.80 %; Gefunden: C 16.35 %, H 3.62 %, N 37.07 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 127 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}$  (onset) = 134 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 7 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 144 N (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.4 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

## Literatur

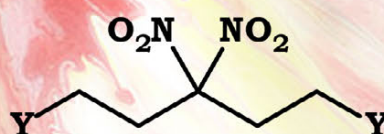
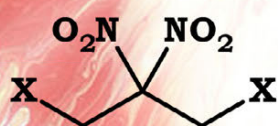
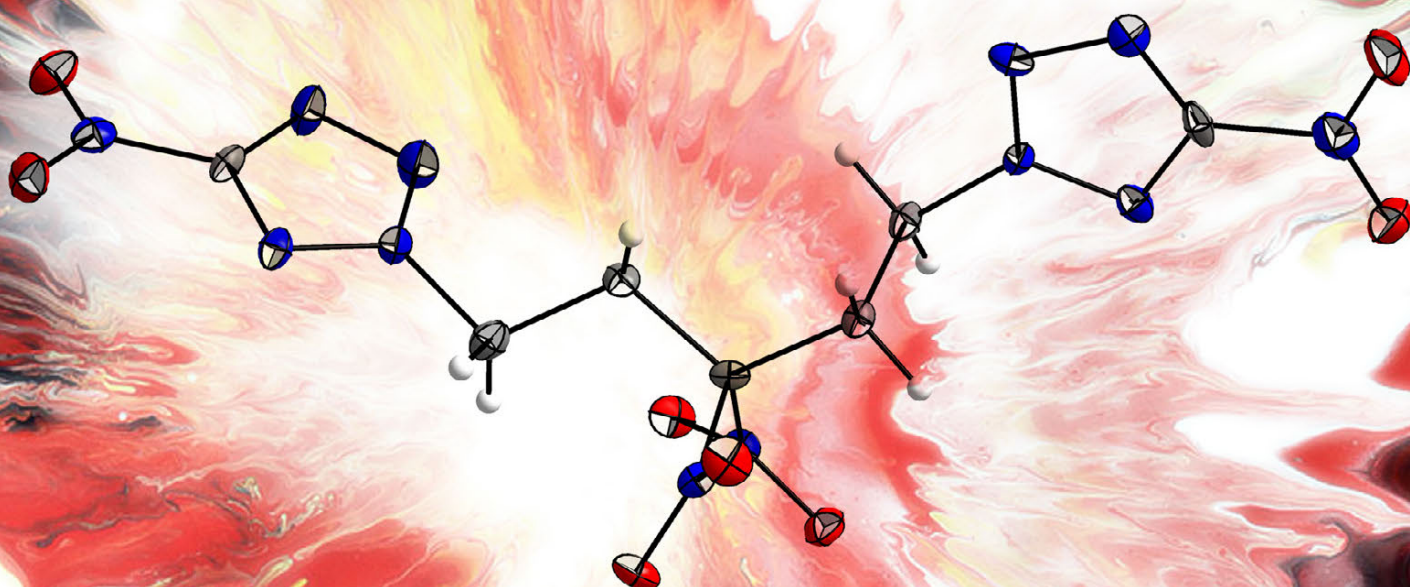
- [1] A. Sobrero, *L'Institut Vol. 15*, **1847**.
- [2] A. Nobel, *Brit. Pat. 1345*, **1867**.
- [3] A. Nobel, *Brit. Pat. 4179*, **1875**.
- [4] A. Nobel, *Brit. Pat. 1471*, **1888**.
- [5] R. Meyer, J. Köhler and A. Homburg in *Explosives, Vol. 5th Edition* Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [6] T. Urbanski in *Chemistry and Technology of Explosives Vol. II*, Vol. PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa, **1965**.
- [7] W. F. v. Oettingen, *Natl. Inst. Health. Bull.* **1946**, 186.
- [8] a) F. P. Bowden in *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Vol. (Ed. C. U. Press), **1952**; b) F. P. Bowden in *Fast Reactions in Solids*, Vol. (Ed. Butterworth), London, **1958**.
- [9] a) Beckerhinn, *Wagners Jahresber.* **1876**, 22; b) W. Will, *Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen* **1905**, 53; c) P. Hess, *Mitt. Art. u. Geniewesen* **1876**, 7.
- [10] R. S. Stepanov, A. M. Astachov and L. A. Kruglyakova, *Int. Annu. Conf. ICT* **1998**, 29th, 128 121-128 127.
- [11] A. T. Blomquist and F. T. Fiedorek in *Nitramines*, Vol. (United States of America, as represented by the Secy. of the Navy). Application: US, **1949**.
- [12] T. M. Klapoetke, A. Penger, S. Scheutzwow and L. Vejs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2994-3000.
- [13] A. Zimmer, I. Mueller, G. J. Reiss, A. Caneschi, D. Gatteschi and K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2079-2086.
- [14] L. J. Bellamy in *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Vol. Methuen, London, **1958**.
- [15] M. Piskorz and T. Urbanski, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **1963**, 11.
- [16] M. Davies and N. Jonatan, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54.
- [17] G. Rossmly, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1969-1974.
- [18] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870-2871.
- [19] J. W. Turley, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1968**, 24, 942-946.
- [20] A. A. Espenbetov, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, V. A. Filippov, V. G. Tsirel'son, R. P. Ozerov and B. S. Svetlov, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, C40, 2096-2098.
- [21] A. F. Hollemann and N. Wiberg in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. deGruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [22] G. A. Olah and D. R. Squire in *Chemistry of Energetic Materials*, Vol. **1991**.

- [23] Y. L. Slovokhotov, T. V. Timofeeva, M. Y. Antipin and Y. T. Struchkov, *J. Mol. Struct.* **1984**, *112*, 127-140.
- [24] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [25] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.
- [26] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.
- [27] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 445-458.
- [28] a) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542; b) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03*, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [30] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [31] P. Politzer and J. S. Murray in *Energetic Materials, Part1: Decomposition, Crystal and Molecular Properties*, Vol. Elsevier, **2003**.
- [32] M.-k. Leung, J.-L. Lai, J.-H. Lau, H.-h. Yu and H.-J. Hsiao, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4175-4179.

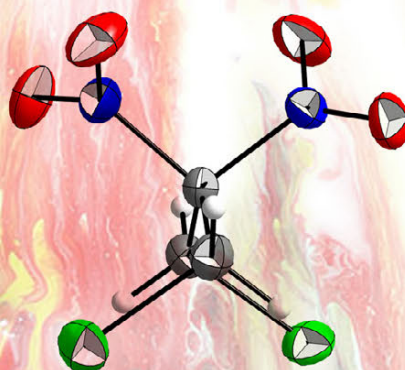




# HEDM basierend auf der geminalen Dinitromethylenfunktion



$X = \text{Cl}, \text{N}_3$   
 $Y = \text{Br}, \text{N}_3, \text{ONO}_2, \text{NT}$







## **HEDM basierend auf der geminalen Dinitromethylenfunktion**

*Im Rahmen dieses Kapitels werden symmetrische Systeme, welche eine geminale Dinitromethylenfunktion aufweisen, untersucht. Die dargestellten Substanzen wurden bzgl. ihrer physikalisch chemischen Eigenschaften vollständig charakterisiert, sowie ihre Detonationsparameter durch Verwendung des EXPLO 5.04 Codes berechnet. Der synthetische Zugang erfolgt durch nucleophile Substitution an 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan, wobei 1,5-Diazido-3,3-dinitropentan (**7**), 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (**8**), als auch 1,5-(Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**9**) dargestellt werden konnten. Da vergleichbare Substitutionsreaktionen an 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan nicht möglich sind,*

*wurde versucht über die Oxidation einer Oximfunktion die geminale Dinitromethylenfunktion aufzubauen. In diesem Zusammenhang wurden die energetischen Eigenschaften von 1,3-Diazido-2,2-dinitropropan untersucht und aufgeklärt. Analog hierzu wurde versucht Tetrazol-basierte Systeme aufzubauen, wobei die finale Oxidation zur Dinitromethylenfunktion misslang. Mittels quantenchemischen Methoden wurde nach möglichen Ursachen für die eingeschränkte Reaktivität von 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan gegenüber nucleophilen Agenzien gesucht, wobei die Rotationsbarriere entlang der C-C-Bindungsachse als mögliche Ursache vorgeschlagen wird.*

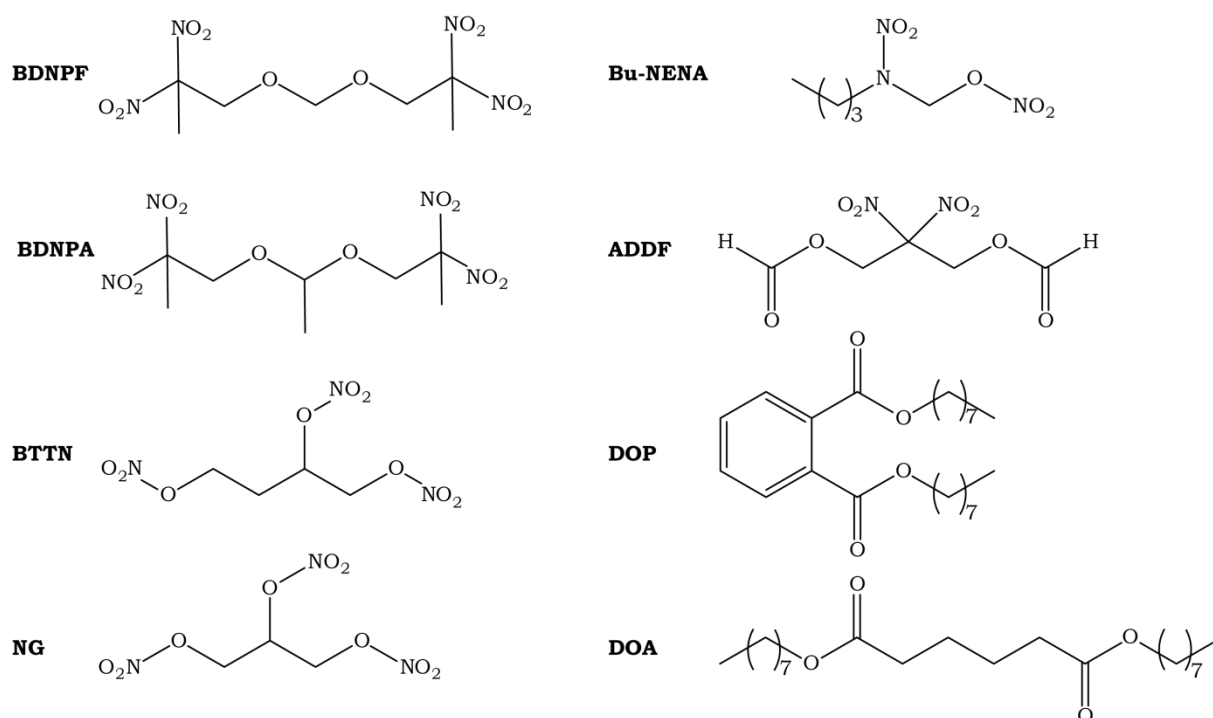




## 1 Einleitung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen basieren auf dem energetischen 2,2-Dinitropropyl-Baustein und sind bzgl. ihrer Substituenten symmetrisch. Durch die Einführung unterschiedlicher energetischer Gruppen wie Azide, Nitrater oder 5-Nitrotetrazole werden die energetischen Eigenschaften beeinflusst. Neben der klassischen Verwendung als energetisches Füllmaterial für Formulierungen, zielen die untersuchten Verbindungen auf Anwendungen im Bereich der Plastifizierer für polymergebundene Explosivstoffe (PBX = *Plastic Bonded Explosives*) oder Treibmittelformulierungen.

Durch die Verwendung energetischer Additive sollen sowohl Leistungsparameter, als auch die mechanische Verarbeitbarkeit einer Formulierungen verbessert werden<sup>[1]</sup>. Gängige nicht energetische Plastifizierer sind diverse langkettige Alkylester der Phthalsäure (z.B. Dioctylphthalat **DOP**) oder der Adipinsäure (z.B. Dioctyladipat **DOA**). Energetische Plastifizierer für Treibstoffsysteme und rauchlose Pulver sind größtenteils in der Gruppe der aliphatischen Nitrater und Nitroethyl-Nitramine zu finden, von denen Nitroglycerin (**NG**), Butantrioltrinitrat (**BTTN**) und N-Butyl-N-(2-nitroxyethyl)nitramin (**Bu-NENA**) in Abbildung 1 aufgeführt sind<sup>[2]</sup>. Aber auch aliphatische Ether wie z.B. Bis(2,2-Dinitropropyl)formal (**BDNPF**) bzw. Bis(2,2-Dinitropropyl)acetal (**BDNPA**) sind als energetische Plastifizierer aufzuführen. Das Anforderungsprofil dieser Substanzen besteht im Wesentlichen aus einer möglichst niedrigen Glasübergangstemperatur. Zusätzlich sollte die Viskosität bei niedrigen Temperaturen möglichst gering sein, um eine gute Verarbeitung des Materials zu gewährleisten<sup>[3]</sup>.



**Abbildung 1:** Auswahl gängiger energetischer, sowie nichtenergetischer Plastifizierer.

Gänzlich unerwünscht im Bereich der Plastifizierer sind Erstarrungspunkte, wie sie beispielsweise beim Nitroglycerin auftreten, da diese zu Poren und Rissen innerhalb der Formulierung führen können, welche eine konstante Abbrandgeschwindigkeit negativ beeinflussen. Zusätzlich ist die geringe thermische Stabilität, sowie eine hohe Schlagempfindlichkeit einiger energetischer Plastifizierer sehr von Nachteil und verdeutlicht die Notwendigkeit der Forschung, hin zu Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften.

Die Substanzklasse der geminalen Dinitromethylen-Verbindungen zeigt im Vergleich zu Verbindungen, welche eine Trinitroethyleinheit enthalten, dieselbe, wenngleich reduzierte chemische Instabilität gegenüber Basen<sup>[4]</sup>. Da  $\beta$ -Dinitroalkohole im Basischen in einer Umkehrung der HENRY-Reaktion deformyliert werden, woher auch ihre fungizide Wirkung beruht, beschränken sich die literaturbekannten Verbindungen größtenteils auf Ester des 2,2-Dinitropropandiols. Bezüglich ihrer Eignung als energetischer Plastifizierer wurden Substanzen wie 2,2-Dinitro-1,3-bisnitroxypropan<sup>[2]</sup>, 2,2-Dinitro-1,3-propandioldiformat<sup>[3]</sup> oder auch 2,2-Dinitro-1,3-bis(2-azidoacetoxy)propan<sup>[5]</sup> untersucht. Auch polymere Kondensationsprodukte an Säuren, Säurechloride oder an Doppelbindungen sind beschrieben und im Hinblick auf eine potentielle Anwendbarkeit patentiert<sup>[6]</sup>. Nucleophile Substitution an dem elektrophilen Synthon 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan wurde hingegen nicht untersucht und beschränkt sich nach unserem Wissen auf die Arbeit von TALAWAR<sup>[7]</sup>, welcher mit einer Hilfsbase einen intramolekularen Ringschluss mit *tert*-Butylamin bewerkstelligen konnte.

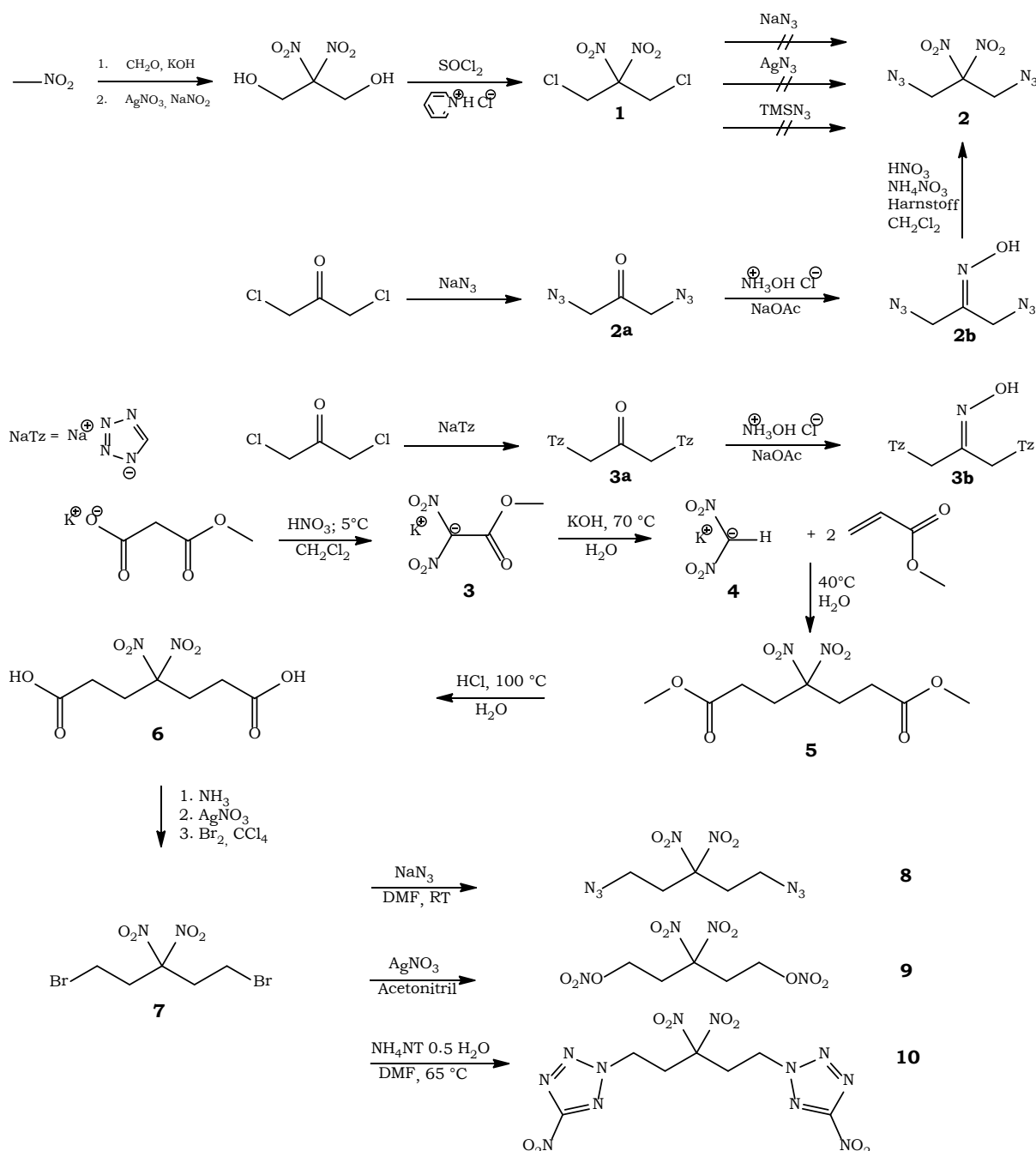
## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Der präparative Zugang zur geminalen Dinitromethylenfunktion kann auf dreierlei Arten erfolgen. Eine direkte zweifache Nitrierung des Kohlenstoffatoms ist in schwefelsauren Nitriermischungen für C-H-aktivierte Systeme, wie zum Beispiel für Ester der Malonsäure beschrieben<sup>[8]</sup>. Auch über oxidative Nitrierung von Mononitroalkanen nach KAPLAN SCHECHTER können geminale Dinitromethyl-Verbindungen erhalten werden<sup>[9]</sup>. Die Oxidation einer Oximfunktion mit Salpetersäure und Ammoniumnitrat in organischem Lösemittel ist ebenfalls ein möglicher Zugang zur Dinitromethylenfunktion<sup>[10]</sup>, jedoch sind die Ausbeuten hierfür verhältnismäßig gering und die Reaktionsgemische bedürfen zusätzlicher Aufreinigungsschritte.

Die Darstellung des 2,2-Dinitropropan-Grundgerüsts geschieht ausgehend von Kaliumdinitromethanid, welches bereitwillig mit Formaldehyd eine HENRY-Reaktion eingeht oder an MICHAEL-Systeme wie Acrylsäuremethylester addiert<sup>[11]</sup>. Das somit zugängliche 2,2-Dinitropropandiol wird anschließend durch Umsetzung mit Thionylchlorid zu 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (**1**) chloriert<sup>[12]</sup>. Während die nucleophile Substitution der endständigen Halogenide gegen Azid-Anionen für 1,3-Dichloropropan-2-on bereitwillig abläuft, konnte für die Darstellung von 1,3-Diazido-2,2-dinitropropan (**2**) ausgehend von **1** kein Reaktionsumsatz beobachtet werden. Auch bei einer Reaktion von **1** mit Silberazid in

Acetonitril oder mit Trimethylsilylazid im starken Überschuss, wurde **1** mit einer Ausbeute von über 95 % zurückgewonnen. Auch der Zusatz von LEWIS-Säuren, wie Lithiumchlorid, führte zu keiner gesteigerten Reaktivität. In Anlehnung an eine alternative Synthese von **2**, welche über Oxidation des Oxims **2b** in salpetersaurer Lösung abläuft, wurde versucht Tetrazolyl-substituierte Systeme darzustellen, wobei die finale Oxidation des Oxims zur geminalen Dinitromethylen-Einheit jedoch nicht gelang. Einen Überblick über die im Rahmen dieses Kapitels dargestellten Verbindungen verschafft Abbildung 2.



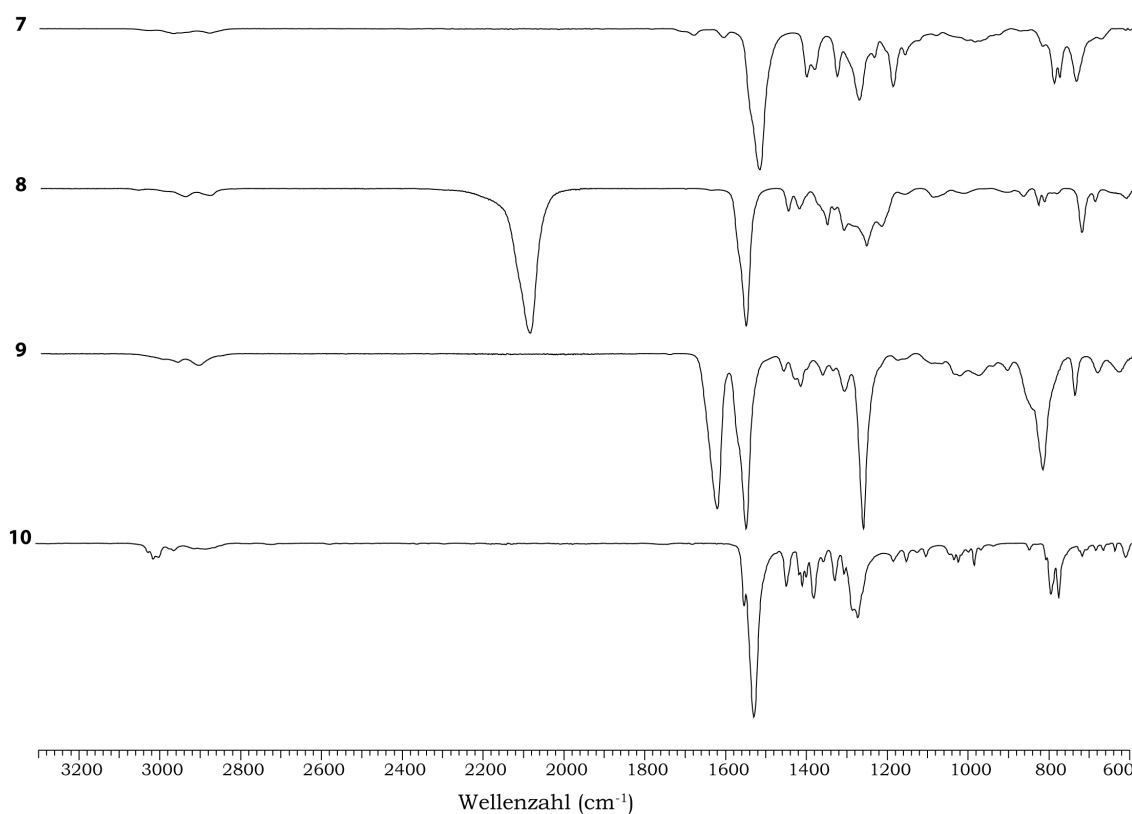
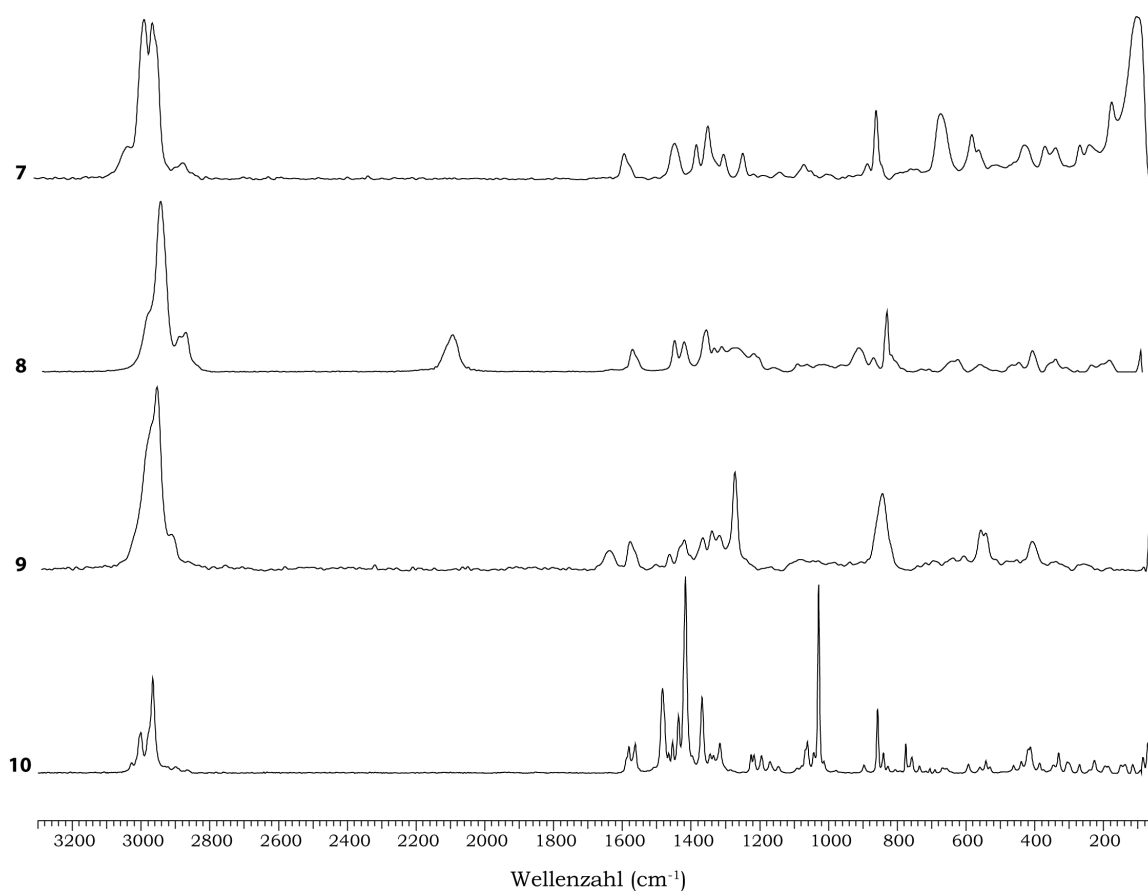
**Abbildung 2:** Reaktionsschemata zur Darstellung geminaler aliphatischer Dinitromethylen-Verbindungen.

Aufgrund der zu geringen Reaktivität von **1** gegenüber Nucleophilen wurde das elektrophile System um jeweils eine Methylenfunktion zu 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan (**7**) erweitert. Zur Darstellung von **7** wurde die anfänglich über eine MICHAEL-Reaktion eingeführte Carboxylgruppe über eine HUNDSIECKER-Reaktion gegen Bromid substituiert<sup>[13]</sup>. Durch Umsetzung mit Natriumazid, Silbernitrat sowie Ammonium-5-nitrotetrazolat Hemihydrat konnten die neuen energetischen Verbindungen **8**, **9** und **10** dargestellt werden.

### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der dargestellten Substanzen wurden Infrarot-Spektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie RAMAN-Spektren durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die Schwingungsspektren der untersuchten Substanzen sind in Abbildung 3 bzw. Abbildung 4 dargestellt.

Die asymmetrische Streckenschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{CNO}_2)$  der geminalen Dinitromethylenverbindungen **7–10** erscheinen als intensive Schwingungsbanden in den IR-Spektren im Bereich zwischen  $1588\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$ , während die symmetrische Streckenschwingungen  $\nu_{\text{s}}(\text{CNO}_2)$  intensitätsschwächer im Bereich von  $1345\text{--}1312\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Verglichen hierzu erscheinen die O-NO<sub>2</sub>-Schwingungsbanden für **9** im Falle der asymmetrischen Streckenschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$  bei höheren ( $1648\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1634\text{ cm}^{-1}$ ) und die symmetrische Streckenschwingung  $\nu_{\text{s}}(\text{ONO}_2)$  bei niedrigeren Wellenzahlen ( $1283\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1274\text{ cm}^{-1}$ ) als Schwingungsbanden. Für **8** tritt die charakteristische Azid-Schwingung als intensive Bande bei  $2106\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2094\text{ cm}^{-1}$  zum Vorschein. Für **10** erscheinen in den zuvor diskutierten Wellenzahlbereichen für die C-NO<sub>2</sub>-Schwingungen zusätzliche Banden, welche durch den 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten bedingt sind. Die C-H-Schwingungsbanden sind in den RAMAN-Spektren deutlich intensiver zu beobachten und erscheinen zwischen  $3058\text{--}2867\text{ cm}^{-1}$ . Die C-Br-Schwingung konnten für **7** als intensive Schwingungsbande bei  $92\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

**Abbildung 3:** Infrarot-Schwingungsspektren von 7–10.**Abbildung 4:** RAMAN-Schwingungsspektren von 7–10.

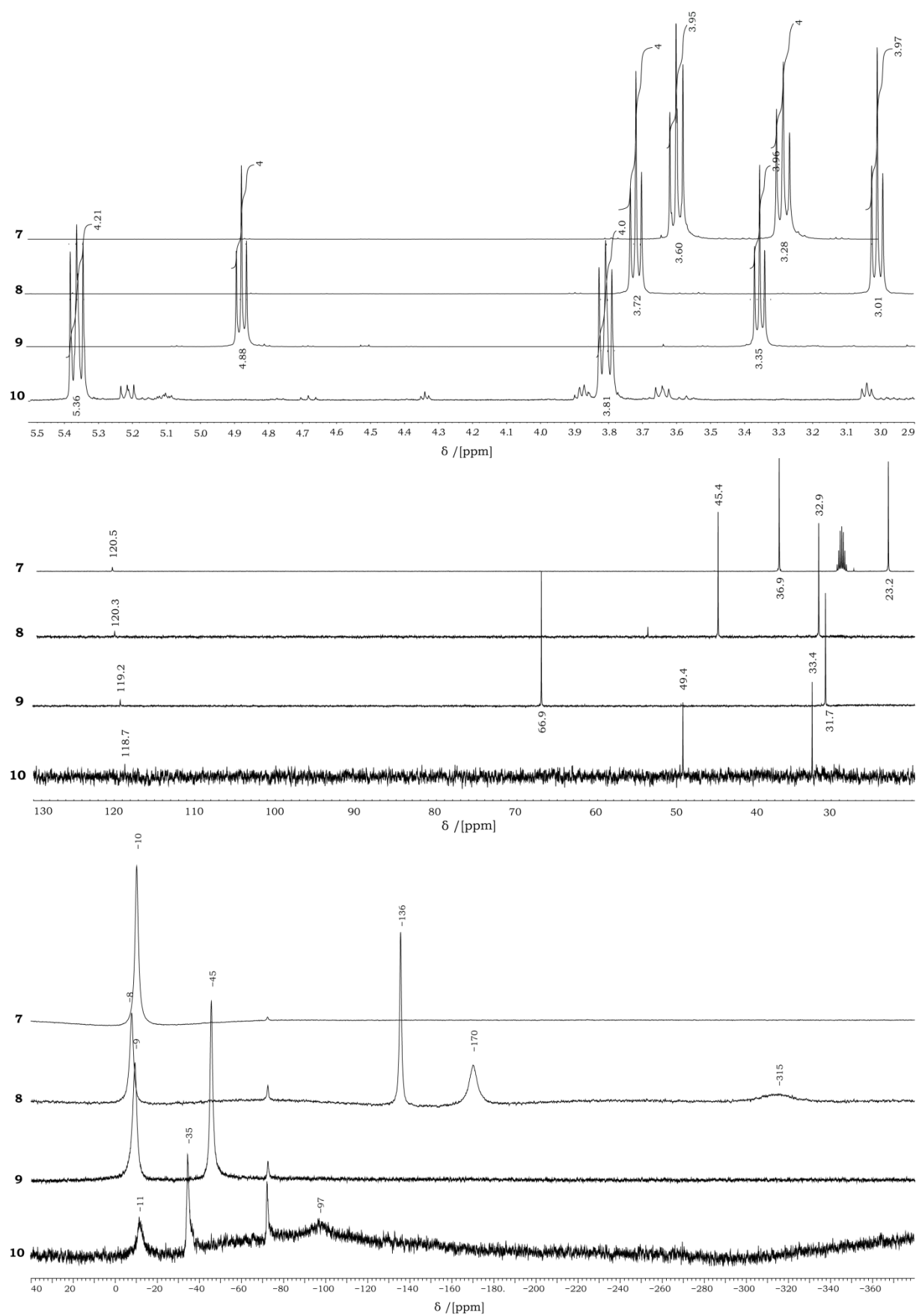
### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* vermessen. Soweit nicht anders vermerkt wurde hierfür  $D_6$ -Aceton als Lösemittel verwendet. Die chemischen Verschiebungen von **7–10** sind in Tabelle 1 relativ zu TMS in ppm angegeben, sowie in Abbildung 5 grafisch dargestellt.

Die direkt an den Substituenten gebundenen Methylenprotonen erfahren, im Vergleich zu den Methylenprotonen benachbart zur Dinitromethylenfunktion, eine deutlichere Änderung der chemischen Verschiebung. Im Vergleich zu **7** (3.60 ppm) sind die Resonanzen der äußeren Methylenprotonen in Richtung Tieffeld verschoben und erscheinen zwischen 3.72–5.36 ppm. Die Resonanzen der inneren Methylenprotonen sind verglichen mit **7** (3.28 ppm) für die Azido substituierte Verbindung **8** in Richtung Hochfeld (3.00 ppm) verschoben, während die Nitrato substituierte Verbindungen **9** bei 3.35 ppm und die 5-Nitrotetrazolyl substituierte Verbindungen **10** mit 3.79 ppm in Richtung Tieffeld verschoben sind. Im Falle der  $^{13}\text{C}$ -Spektren sind die Resonanzen der inneren Methylenfunktion im Vergleich mit **7** in Richtung Hochfeld verschoben und erscheinen zwischen 31.7–33.4 ppm. Die Resonanzen der äußeren Methylenkohlenstoffe sind zwischen 45.4–66.9 ppm zu beobachten und im Vergleich mit **7** (23.3 ppm) in Richtung Tieffeld verschoben. Die Resonanzen des quartären Kohlenstoffs der geminalen Dinitromethylenfunktion zeigen hingegen nur einen sehr geringen Substituenteneinfluss und erscheinen, bedingt durch die Kopplung zum Stickstoff der Nitrofunktion, in einem Bereich von 118.7–120.5 ppm als verbreiterte Resonanz. Die für 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) zu erwartende Resonanz des quartären Kohlenstoffs bei ca. 166 ppm ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** in gängigen organischen Lösemitteln nicht zu beobachten<sup>[14]</sup>. Die Stickstoff Resonanzen der Nitrogruppen der geminalen Dinitromethylenfunktion erscheinen bei –8 bis 11 ppm und sind verglichen mit der konjugierten Nitrogruppe des 5-Nitrotetrazols bei –35 ppm in Richtung Tieffeld verschoben. Der Nitraterster erfährt eine deutliche Verschiebung in Richtung Hochfeld und erscheint bei –45 ppm. Für **8** erscheinen die Resonanzen des kovalenten Azids bei –136 ( $N_\beta$ ), –170 ( $N_\gamma$ ) und –315 ( $N_\alpha$ ) ppm. Die sehr breite Resonanz für **10** bei –97 ppm gehört zum Ringstickstoff N1 des 5-Nitrotetrazol-2-yl Substituenten<sup>[14]</sup>, während die weiteren Stickstoffkerne im Experiment nicht aufgelöst werden konnten.

**Tabelle 1:** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Verschiebungen von **7–10**

$\delta$ / [ppm]	Nr.   R	<b>7</b>   Br	<b>8</b>   $\text{N}_3$	<b>9</b>   $\text{ONO}_2$	<b>10</b>   NT
$^1\text{H}$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$	3.28 (7.7 Hz)	3.00 (6.5 Hz)	3.35 (5.9 Hz)	3.79 (7.6 Hz)
	$\text{CH}_2\text{R}$	3.60 (7.7 Hz)	3.72 (6.6 Hz)	4.88 (6.1 Hz)	5.36 (7.6 Hz)
$^{13}\text{C}$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$	36.9	32.9	31.7	33.4
	$\text{CH}_2\text{R}$	23.3	45.4	66.9	49.4

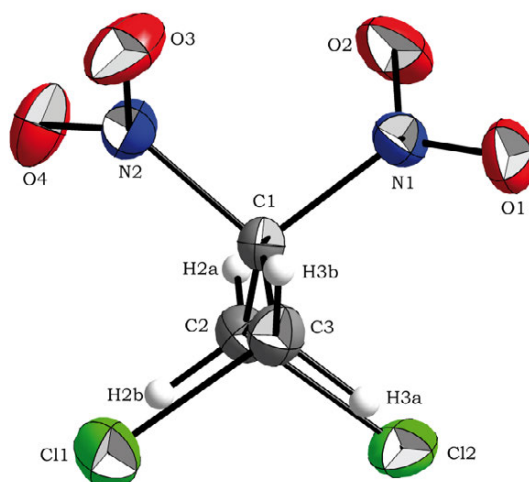
Abbildung 5:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren von 7–10.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (1)

Zur röntgenanalytischen Untersuchung von 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (**1**) wurden geeignete Einkristalle durch Sublimation bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erhalten. Hierbei wurde das Rohprodukt bei einer Temperatur von 40 °C im statischen Hochvakuum an einen Kühlfinger abgeschieden, welcher mit Aceton/Trockeneis auf –40 °C gekühlt wurde. Die Struktur von **1** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$ . Die Zelle setzt sich aus vier Formeleinheiten zusammen und wurde mit einer Dichte von  $1.807 \text{ g cm}^{-3}$  bei 200(2) K bestimmt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt und wird nachfolgend bzgl. etwaiger intramolekularer und intermolekularer Wechselwirkungen betrachtet und anschließend mit dem sekundären Nitramine 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan (DCINAP)<sup>[15]</sup> verglichen.

Die C–N- sowie C–Cl-Bindungslängen entsprechen, im Rahmen der experimentellen Standardabweichung, dem von ALLEN angegebenen Bindungslängenbereich für geminale C–NO<sub>2</sub>-Gruppen<sup>[16]</sup>, sowie primärer Chloralkylgruppen<sup>[16]</sup>. Die Anordnung der Substituenten um das tetraedrische Zentrum C1 könnte implizieren, dass die Sauerstoffatome O1 und O4 eine Interaktion mit dem  $\sigma^*(\text{C}–\text{Cl})$  Orbital eingehen, zumal die Kontaktabstände mit 2.631 Å bzw. 2.633 Å deutlich kürzer als die Summe der VAN DER WAALS Radien (C–O = 3.22 Å<sup>[17]</sup>) und die  $\angle(\text{OCCl})$  mit 172.3° bzw. 169.4° annähernd linear sind. Eine Vergrößerung der C–Cl-Bindungslänge (1.771(2) Å bzw. 1.780(2) Å), wie sie bei DCINAP, aufgrund des freien Elektronenpaares des Amins zu beobachten ist (1.804(1)–1.806(1) Å), wird für **1** nicht beobachtet.



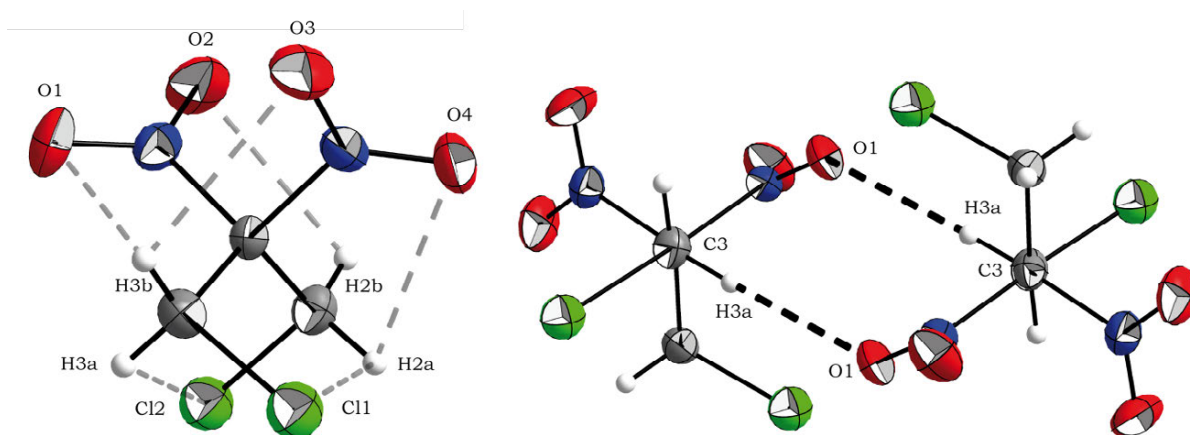
**Abbildung 6:** Molekülstruktur von 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (**1**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cl2–C2 1.7707(18), Cl1–C3 1.7804(18), O4–N2 1.2089(17), O1–N1 1.2199(17), O2–N1 1.2146(17), O3–N2 1.2152(18), N2–C1 1.533(2), N1–C1 1.534(2).

Die Konformation von Molekülen, welche eine Dinitromethylenfunktion beinhalten, wurde für die Abwesenheit von N–O-Orbitalwechselwirkungen, sowie elektrostatischer Interaktionen berechnet, wobei der Winkel zwischen den von den Nitrogruppen



aufgespannten Ebenen mit  $55^\circ$  bestimmt wurde<sup>[18]</sup>. Die innerhalb von **1** vorhandenen dipolaren N–O Wechselwirkungen bewirken eine Orthogonalisierung der Ebenen, wobei der Winkel zwischen den Nitrogruppen mit  $89.0^\circ$  bestimmt wurde. Die Tatsache, dass der Tetraederwinkel  $\angle(\text{N1C1N2})$  auf  $102.6(1)^\circ$  verringert ist, verdeutlicht ebenso, wie die kurzen gefundenen N–O Kontaktabständen von  $2.828 \text{ \AA}$  und  $2.722 \text{ \AA}$  ( $\Sigma\text{vdW}(\text{N}\cdots\text{O}) = 3.07 \text{ \AA}$ ), die diskutierte Wechselwirkung.

Über die intramolekularen Wechselwirkungen der Funktionalitäten innerhalb von **1** werden diverse fünfgliedrige Ringsysteme ausgebildet, welche in Abbildung 7 veranschaulicht sind. Die ekliptische Anordnung der Methylenprotonen relativ zu C–Cl-Bindung belegen die aufgeführten Interaktionen. Ferner existieren aufgrund der erhöhten Azidität der Methylprotonen nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Bemerkenswerterweise konnte lediglich eine intermolekulare Wechselwirkung  $\text{C3-H3a}\cdots\text{O1}$  für **1** identifiziert werden.



**Abbildung 7:** Intramolekulare Kontakte von **1** (links) sind gebrochen graue dargestellt, intermolekulare Wechselwirkungen (rechts) sind gebrochen schwarz dargestellt.

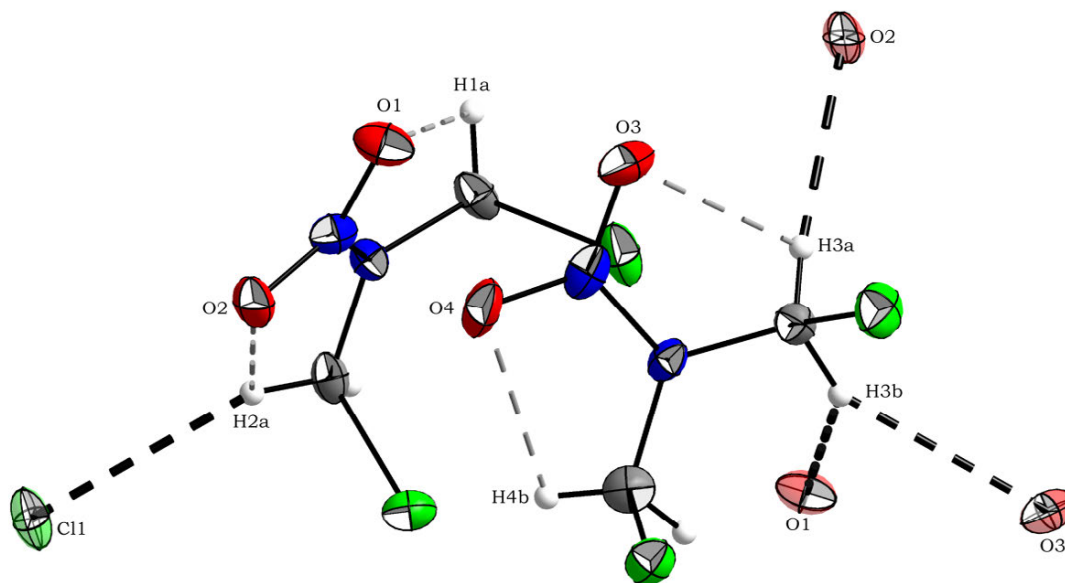
**Tabelle 2:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **1**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle(\text{DHA})$	$\Delta d(\Sigma\text{vdW Radien})$	
$\text{C3-H3a}\cdots\text{O1}$	$0.960 \text{ \AA}$	$2.500 \text{ \AA}$	$3.445 \text{ \AA}$	$168.03^\circ$	$-0.220 \text{ \AA}$	inter
$\text{C2-H2b}\cdots\text{O4}$	$0.923 \text{ \AA}$	$2.480 \text{ \AA}$	$2.631 \text{ \AA}$	$89.00^\circ$	$-0.240 \text{ \AA}$	intra
$\text{C3-H3b}\cdots\text{O3}$	$0.930 \text{ \AA}$	$2.484 \text{ \AA}$	$2.788 \text{ \AA}$	$99.16^\circ$	$-0.236 \text{ \AA}$	intra
$\text{C3-H3a}\cdots\text{O1}$	$0.960 \text{ \AA}$	$2.532 \text{ \AA}$	$2.633 \text{ \AA}$	$85.32^\circ$	$-0.188 \text{ \AA}$	intra
$\text{C3-H3a}\cdots\text{Cl2}$	$0.960 \text{ \AA}$	$2.763 \text{ \AA}$	$3.188 \text{ \AA}$	$106.61^\circ$	$-0.187 \text{ \AA}$	intra
$\text{C2-H2a}\cdots\text{Cl1}$	$0.924 \text{ \AA}$	$2.781 \text{ \AA}$	$3.183 \text{ \AA}$	$107.45^\circ$	$-0.169 \text{ \AA}$	intra
$\text{C2-H2b}\cdots\text{O2}$	$0.923 \text{ \AA}$	$2.573 \text{ \AA}$	$2.862 \text{ \AA}$	$98.64^\circ$	$-0.147 \text{ \AA}$	intra

Das physikalische Verhalten von **1** geht mit dieser Beobachtung einher und äußert sich in einem unzersetzten wachsartigen Zerfließen der Verbindung bei Raumtemperatur. Durch die Vielzahl vorhandener intramolekularer Wechselwirkungen kommt es zu einer Abschirmung der Funktionalitäten innerhalb des Moleküls. Rotationen entlang des Kohlenstoffgerüsts sind erschwert anregbar, wodurch die Konformation „einfriert“.

Nucleophile Substitutionen sind hierdurch extrem erschwert, da der Angriff in das  $\sigma^*$ -Orbital der C–Cl Bindung nur noch bedingt möglich ist<sup>[7]</sup>.

Die Molekülstruktur von DCINAP<sup>†</sup> zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Durch die Planarisierung der Nitraminfunktion mit einem Aminobiegeewinkeln<sup>[18]</sup> von 22.6° respektive 17.1°, treten lediglich zwei intramolekulare Wechselwirkungen auf (siehe Abbildung 8 ), die wie in **1** zu fünfgliedrigen Ringstrukturen führen. Sämtliche identifizierte nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 8:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von DCINAP. Intramolekulare Wechselwirkungen von DCINAP sind gebrochene grau, intermolekulare Wechselwirkungen sind gebrochene schwarz dargestellt.

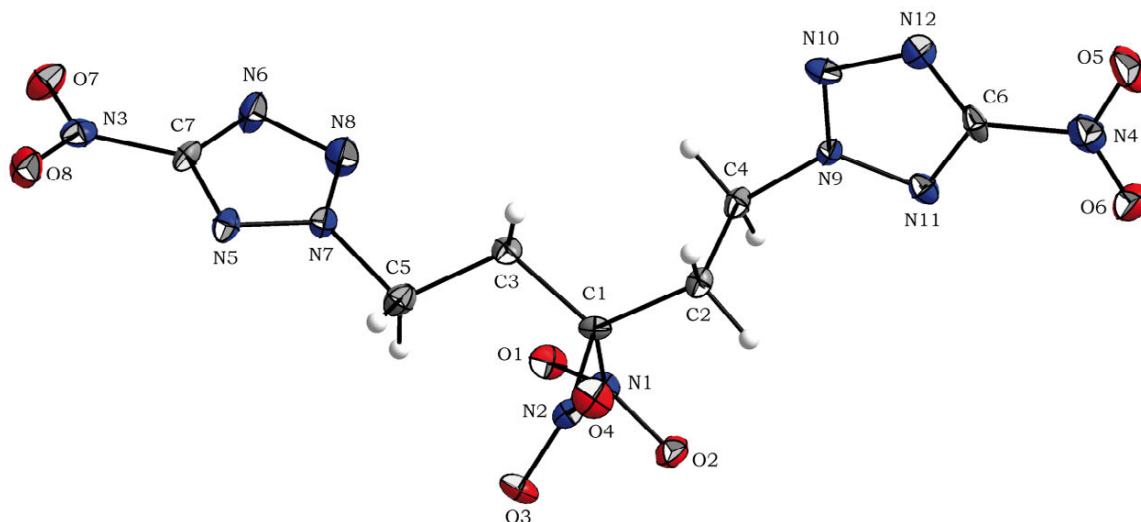
**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von DCINAP

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠(DHA)	Δd(ΣvdW Radien)	
C1–H1a···O1	0.913 Å	2.376 Å	2.596 Å	93.47°	–0.344 Å	intra
C2–H2a···O2	0.870 Å	2.359 Å	2.600 Å	96.13°	–0.361 Å	intra
C3–H3a···O3	0.907 Å	2.389 Å	2.604 Å	93.34°	–0.331 Å	intra
C4–H4b···O4	0.900 Å	2.360 Å	2.621 Å	96.59°	–0.360 Å	intra
C2–H2a···Cl1	0.870 Å	2.776 Å	3.612 Å	161.68°	–0.174 Å	inter
C3–H3a···O2	0.907 Å	2.493 Å	3.396 Å	173.16°	–0.227 Å	inter
C3–H3b···O3	0.979 Å	2.550 Å	3.413 Å	147.12°	–0.170 Å	inter
C3–H3b···O1	0.979 Å	2.560 Å	3.260 Å	128.40°	–0.16 Å	inter

<sup>†</sup> Die Molekülstruktur von 1,3-Dichloro-2-nitrazpropan (DCINAP) wurde von Dr. X. Steemann bestimmt und ist hier mit dessen freundlicher Genehmigung abgebildet.

### 2.2.2 1,5-Bis(5-nitro-1,2,3,4-tetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (10)

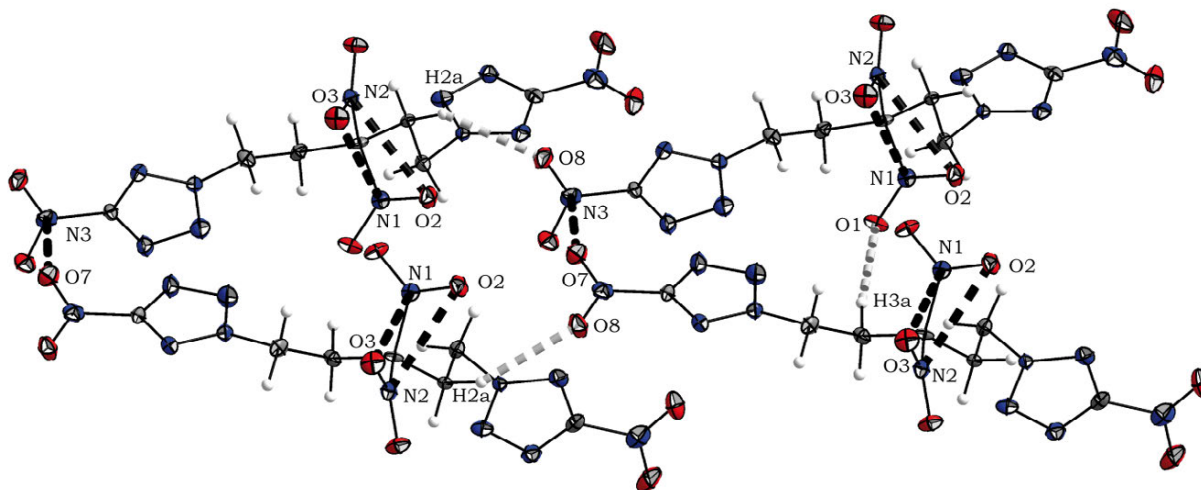
Zur röntgenanalytischen Untersuchung von 1,5-Bis(5-nitro-1,2,3,4-tetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) konnten geeignete Einkristalle mittels Diffusionskristallisation aus Aceton/Dichlormethan erhalten werden. Die Struktur weist monokline Symmetrie auf und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.759 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 9, die Anordnung im Kristall in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von 1,3-Bis(5-nitro-1,2,3,4-tetrazol-2-yl)-2,2-dinitropropan (**10**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: O1–N1 1.2261(19), O3–N2 1.225(2), O2–N1 1.224(2), O7–N3 1.230(2), O6–N4 1.225(2), O4–N2 1.2127(18), O8–N3 1.233(2), O5–N4 1.239(2), N11–N9 1.327(2), N7–N5 1.322(2), N7–N8 1.334(2), N9–N10 1.332(2), N12–N10 1.318(2), N6–N8 1.329(2), N3–C7 1.446(3), N4–C6 1.459(3), N1–C1 1.532(2), N2–C1 1.537(3).

Die C–N-Bindungslängen der geminalen Dinitromethylenfunktion sind mit  $1.532(2) \text{ Å}$  bzw.  $1.537(3) \text{ Å}$  im Vergleich zu den C–N-Bindungslängen der Nitrogruppen des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten ( $1.446(3) \text{ Å}$ , bzw.  $1.459(3) \text{ Å}$ ) deutlich länger, liegen jedoch im erwarteten Bereich<sup>[16]</sup>. Der bereits zuvor diskutierte Ebenenwinkel der geminalen Nitrofunktionen beträgt  $75.2^\circ$  und belegt dipolare intramolekulare Interaktionen der Nitrogruppen, wobei die Kontaktabstände mit  $2.589(3) \text{ Å}$  bzw.  $2.806(2) \text{ Å}$  signifikant kürzer gefunden werden als Summe der VAN DER WAALS Radien für Stickstoff und Sauerstoff ( $\text{N–O} = 3.07 \text{ Å}$ <sup>[17]</sup>). Zusätzlich wird der Tetraederwinkel um C1 in Folge dieser dipolaren N–O-Wechselwirkung auf  $103.7(2)^\circ$  verringert. Die relative Anordnung der sterisch anspruchsvollen 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten ist annähernd orthogonal zueinander, wobei der Ebenenwinkel der Tetrazolringe mit  $87.7^\circ$  gefunden wird. Die Nitrofunktion N4O5O6 ist mit einer Verdrehung von  $0.9(2)^\circ$  relativ zur Tetrazolebene annähernd coplanar, während die Nitrogruppe N3O7O8 mit  $11.1^\circ$  aus der Tetrazolebene verdreht. Die relative Konformation der Ethylenbrücken lässt diverse Wechselwirkungen vermuten, welche im Folgenden erörtert werden. Bedingt durch die erhöhte Acidität der Methylenprotonen müssen bei den intermolekular auftretenden Wechselwirkungen nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $\text{C–H}\cdots\text{O}$  und  $\text{C–H}\cdots\text{N}$  betrachtet werden. Zusätzlich existieren starke dipolare N–O-

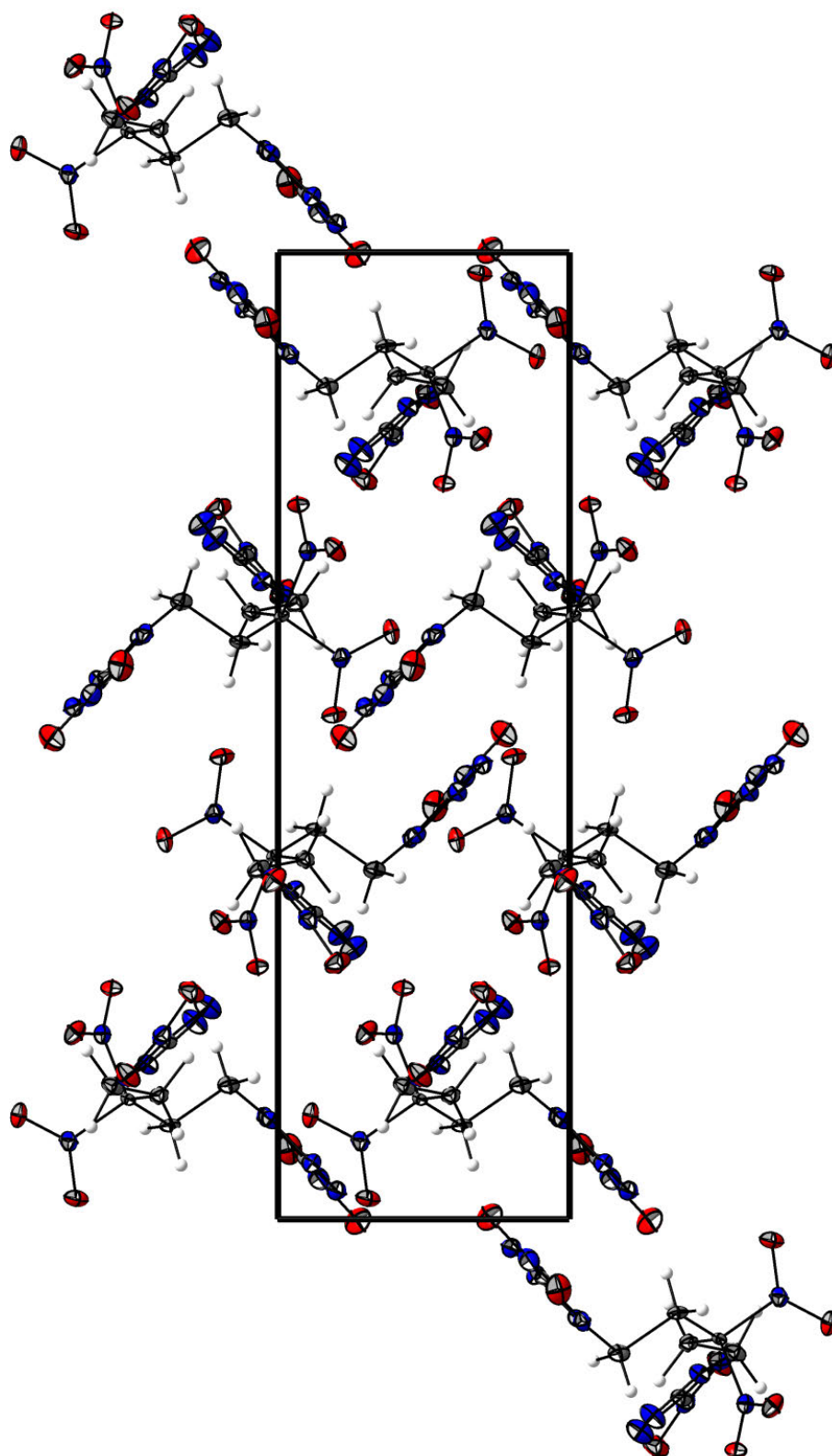
Wechselwirkungen, welche wie bereits diskutiert innerhalb der Dinitromethyl-Einheit wirken, sowie intermolekulare N–O-Kontakte, welche zwischen den Nitrogruppen der 5-Nitrotetrazol-Substituenten ausgebildet werden. Neben den in Abbildung 10 dargestellten starken Wechselwirkungen konnten diverse schwächere Interaktionen identifiziert werden, welche in Tabelle 4 zusammengefasst sind.



**Abbildung 10:** Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen für **10** sind als gebrochene graue Bindungsstriche dargestellt. N–O Wechselwirkungen als gebrochene schwarze Bindungsstriche.

**Tabelle 4:** Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **10**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠(DHA)	Δd(ΣvdW Radien)
C3–H3a···O1	1.001 Å	2.435 Å	3.430 Å	172.00°	–0.285 Å inter
C2–H2a···O8	0.969 Å	2.498 Å	3.315 Å	141.96°	–0.222 Å inter
C5–H5b···O6	1.003 Å	2.528 Å	3.435 Å	131.91°	–0.192 Å inter
C3–H3b···N12	0.909 Å	2.571 Å	3.451 Å	163.46°	–0.179 Å inter
C4–H4a···O2	0.956 Å	2.579 Å	3.311 Å	133.51°	–0.141 Å inter
C2–H2b···N12	0.908 Å	2.662 Å	3.496 Å	153.00°	–0.088 Å inter
C5–H5a···N8	0.944 Å	2.688 Å	3.512 Å	146.21°	–0.062 Å inter
C4–H4b···O7	0.933 Å	2.659 Å	3.462 Å	144.66°	–0.061 Å inter
C5–H5a···O1	0.944 Å	2.467 Å	3.042 Å	119.20°	–0.253 Å intra
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[17]</sup>				N3–O7	2.885 Å
				N1–O3	2.589 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[17]</sup>				C6–O4	3.109 Å

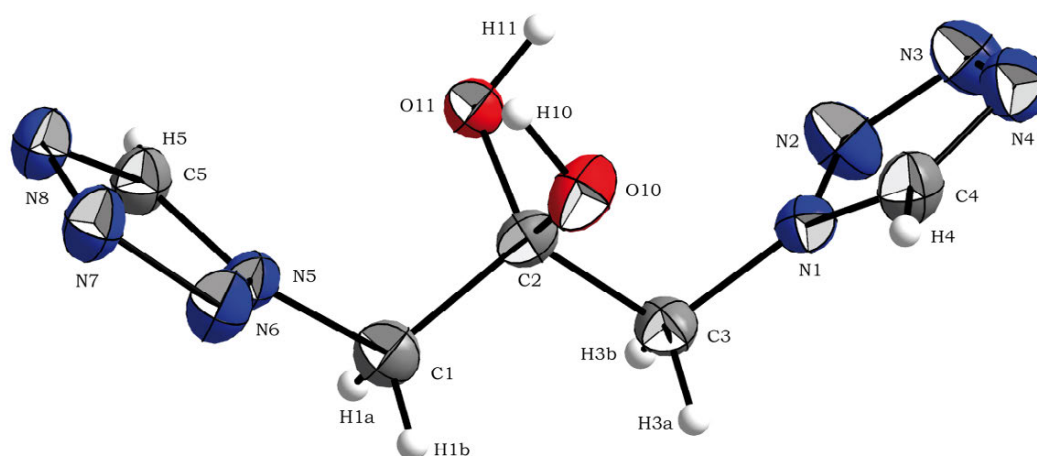


**Abbildung 11:** Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

### 2.2.3 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (DTPD)

Beim Versuch geeignete Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2-on (**3a**) zu gewinnen, konnte die Molekülstruktur des geminalen Dialkohols 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**) aufgeklärt werden. Diese Form tritt üblicherweise bei extrem elektronenarmen Carbonyl-Systemen auf<sup>[19]</sup>, aber auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[20]</sup> können das Gleichgewicht zugunsten der Diol-Form verschieben. Die Molekülstruktur von **DTPD** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.576 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $200(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt, die Anordnung der Kristallstruktur in Abbildung 13 wiedergegeben.

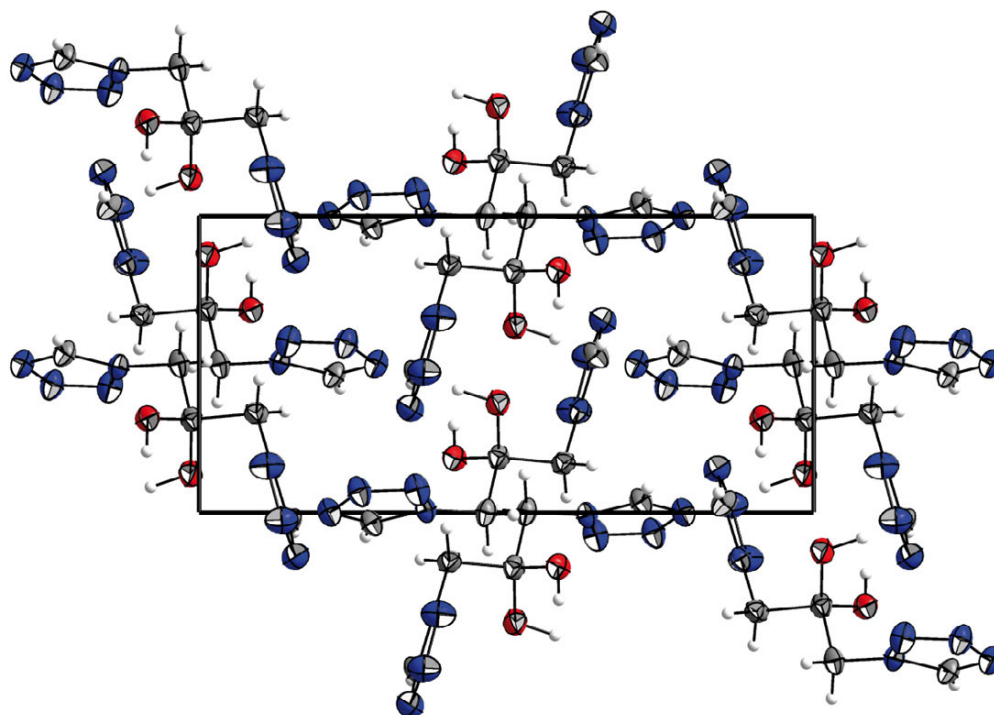
Die Tetrazol-Substituenten schließen einen Ebenenwinkel von  $71.4^\circ$  zueinander ein und sind derart angeordnet, dass die Konformation von **DTPD** annähernd  $C_2$ -Symmetrie entspricht. Die Struktur um den Kohlenstoff C2 entspricht einer erweiterten tetraedrischen Umgebung mit einem Winkel  $\angle(\text{O10C2O11})$  von  $112.1^\circ$ , wobei die Abweichung von optimaler Tetraeder-Symmetrie ein Resultat der Abstoßung der freien Elektronenpaare von O10 und O11 ist.



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: O11–C2 1.3964(16), O10–C2 1.4022(17), N1–C4 1.3263(18), N1–N2 1.3378(16), N1–C3 1.4535(18), O10–H10 0.94(3), N5–C5 1.3274(17), N5–C1 1.4565(17), N8–C5 1.3120(19), N4–C4 1.3087(18), N5–N6 1.3465(15), N4–N3 1.3559(17), N6–N7 1.2935(16), N3–N2 1.2931(18), N8–N7 1.3555(16), C1–C2 1.525(2), C3–C2 1.5297(19).

Die Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen in **DTPD** (siehe Abbildung 14 und Tabelle 5) zeigt, dass beide O–H-Funktionen starke Wasserstoffbrückenbindungen der Art  $\text{O–H}\cdots\text{N}$  ausbilden. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen geminaler Hydroxylfunktion und Tetrazolyl-Substituenten auf und stabilisieren so die geminale Diol-Form von **2a**. Die durch den  $\text{O11–H1}\cdots\text{N3}$  Kontakt ausgebildeten Dimere werden durch  $\text{O10–H10}\cdots\text{N8}$  zu einem dreidimensionalen Netzwerk erweitert. Zusätzlich existieren schwache nicht klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methylenbrücken und den Tetrazolyl-Substituenten.

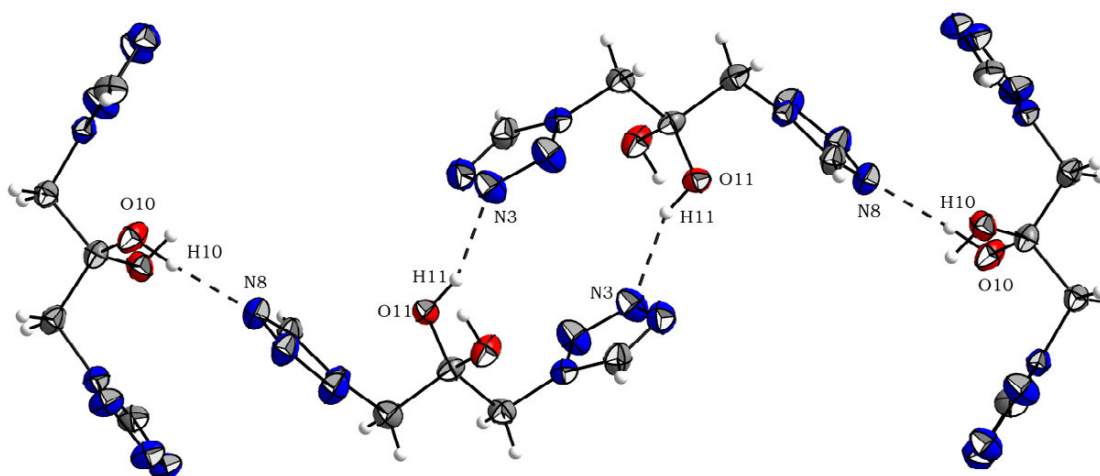




**Abbildung 13:** Kristallstruktur von 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**), mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

**Tabelle 5:** Wasserstoffbrückenbindungen in 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**)

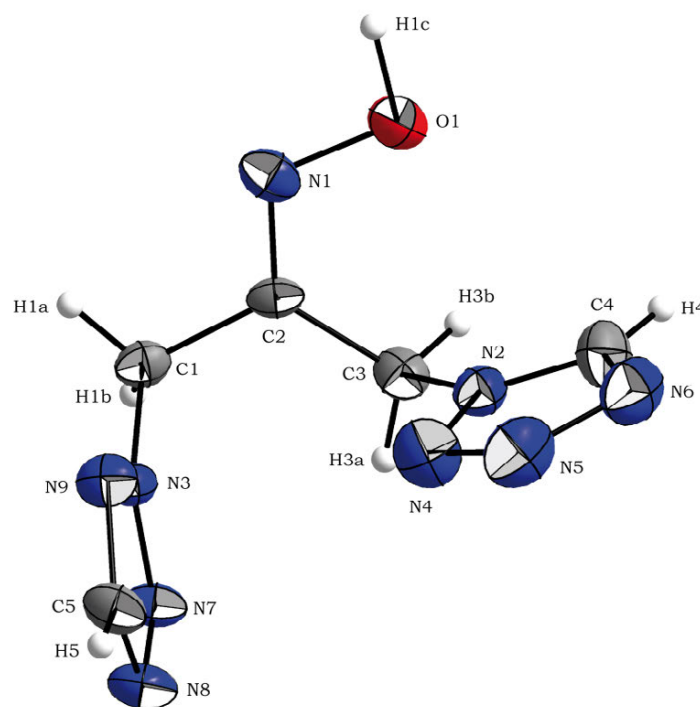
D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠(DHA)	Δd(ΣvdW Radien)
O11–H11···N3	0.864 Å	2.023 Å	2.824 Å	153.84°	–0.727 Å inter
O10–H10···N8	0.938 Å	1.883 Å	2.813 Å	170.57°	–0.867 Å inter
C1–H1b···N6	0.939 Å	2.483 Å	3.411 Å	169.63°	–0.267 Å inter
C1–H1a···N2	0.988 Å	2.551 Å	3.417 Å	146.23°	–0.199 Å inter



**Abbildung 14:** Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen in 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**).

### 2.2.4 1-(Tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan-2-on oxim (TTPO)

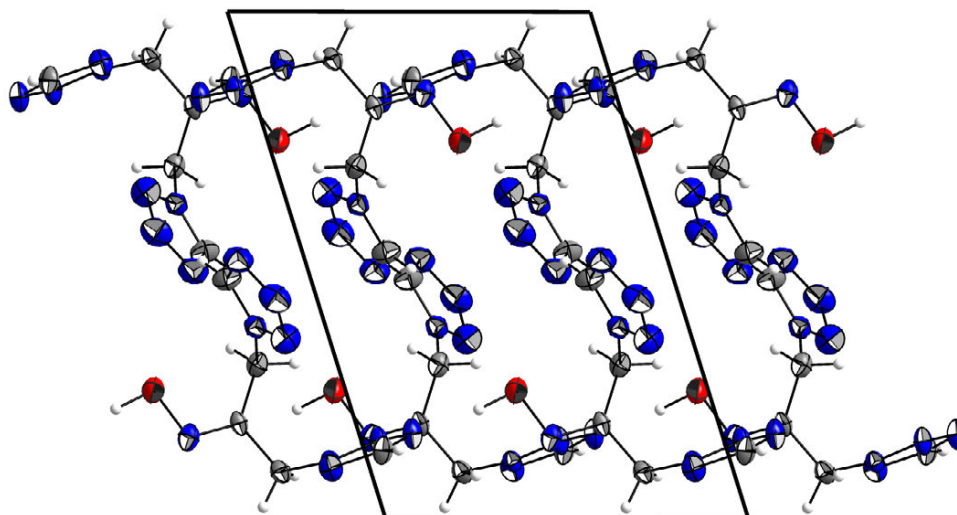
Zur Bestimmung der Molekülstruktur von 1-(Tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan-2-on-oxim (**TTPO**) wurden geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch Umkristallisation aus Ethanol gewonnen. **TTPO** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.513 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15, die Kristallstruktur in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 15:** Molekülstruktur von 1-(Tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan-2-on-oxim (**TTPO**); Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: O1–N1 1.3882(19), N3–N7 1.317(2), N3–N9 1.327(2), N2–N4 1.343(2), N4–N5 1.297(2), N2–C3 1.460(2), N8–N7 1.317(2), N6–N5 1.359(2), N3–C1 1.466(2), N2–C4 1.327(2), N6–C4 1.311(3), N8–C5 1.332(2), N1–C2 1.294(2), N9–C5 1.321(2), C3–C2 1.499(2), C1–C2 1.497(2).

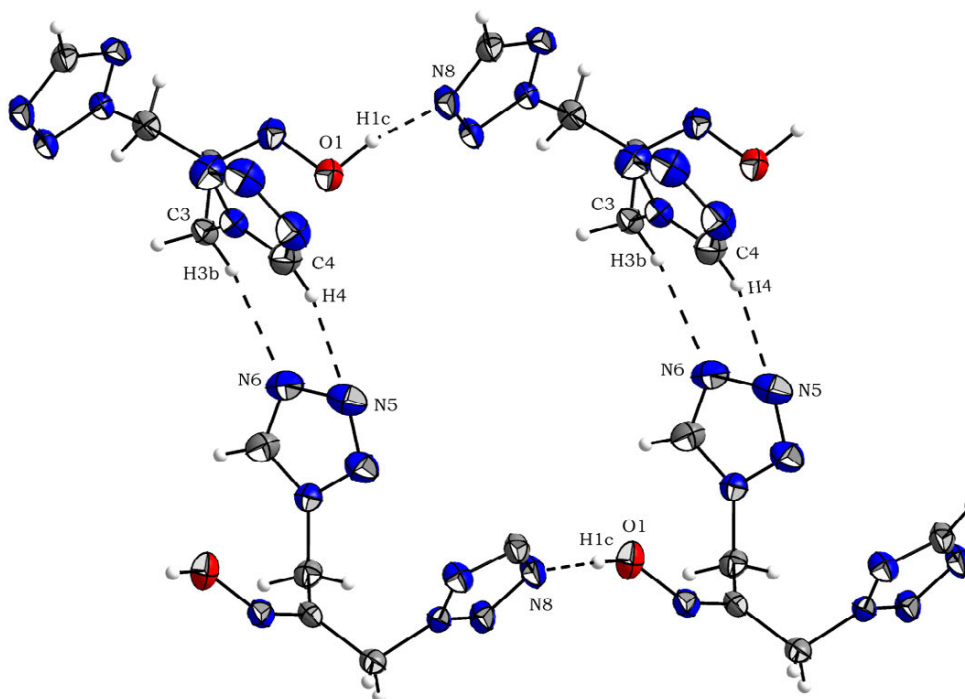
Die N–O-Bindungslänge der Oximfunktion ist mit  $1.388(2) \text{ Å}$  im Vergleich zu der von ALLEN angegebenen Bindungslänge für  $\text{C}_{(\text{sp}^3)}\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ -Systeme (Literaturwert:  $1.416 \text{ Å}^{[16]}$ ) etwas verkürzt. Die C–N-Bindungslänge der Oximfunktion wird mit  $1.294(2) \text{ Å}$ , verglichen zu den C–N-Bindungslängen innerhalb des Tetrazolyl-Substituenten mit  $1.332(2) \text{ Å}$  bis  $1.311(3) \text{ Å}$ , kürzer gefunden. Der Bindungswinkel  $\angle(\text{C1C2C3})$  entspricht mit  $119.5(2)^\circ$  der zu erwartenden  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung, während  $\angle(\text{C2N1O1})$  mit  $110.4(1)^\circ$  deutlich verkleinert ist. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die intramolekulare Wechselwirkung zwischen O1 und N2 sein, die mit einem Kontaktabstand von  $2.843(2) \text{ Å}$  deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Radien von Stickstoff und Sauerstoff liegt. Beide Tetrazolyl-Substituenten sind zueinander annähernd orthogonal angeordnet und bilden zueinander einen Ebenenwinkel von  $79.6^\circ$  aus. Die identifizierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst und in Abbildung 17 grafisch dargestellt.





**Abbildung 16:** Kristallstruktur 1-(Tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan-2on-oxim (**TTPO**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Entlang der kristallographischen *c*-Achse werden die **TTPO**-Einheiten durch die Wasserstoffbrückenbindung O1–H1c···N8 zu unendlichen Strängen elongiert. Zwischen diesen Strängen vermitteln nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abbildung 9:** Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von 1-(Tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan-2on-oxim (**TTPO**).

**Tabelle 6:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb von **TTPO**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠(DHA)	Δd(ΣvdW Radien)
O1–H1c···N8	1.076 Å	1.704 Å	2.764 Å	167.39°	–1.046 Å inter
C3–H3b···N6	0.977 Å	2.396 Å	3.293 Å	152.56°	–0.354 Å inter
C4–H4···N5	0.933 Å	2.519 Å	3.418 Å	161.62°	–0.231 Å inter

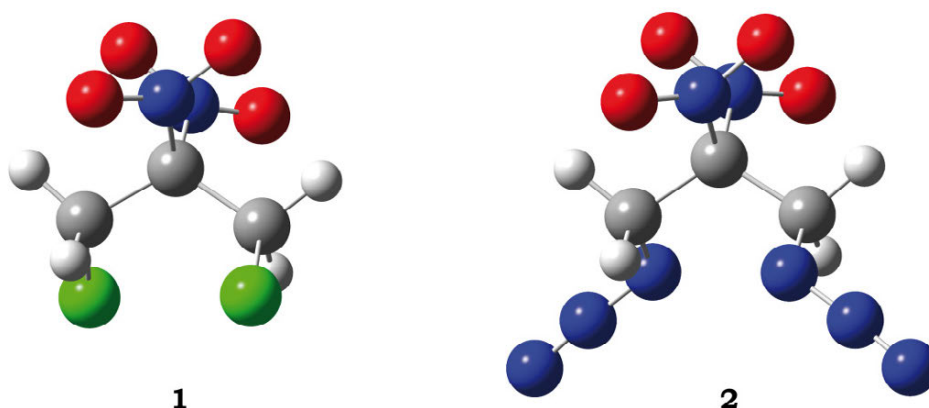
**Tabelle 7:** Details der Röntgenstrukturanalyse von **1**, **10**, **DTPD** und **TTPO**

Verbindung	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>DTPD</b>	<b>TTPO</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>9</sub> O
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	202.98	388.25	212.19	209.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.5162(4)	11.772(1)	10.1375(4)	12.481(5)
<i>b</i> [Å]	10.8968(8)	20.247(1)	13.5209(5)	9.055(5)
<i>c</i> [Å]	10.5128(7)	6.282(1)	6.7864(3)	8.516(5)
$\beta$ [°]	92.178(6)	101.715(6)	106.027(5)	107.409(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	745.93(9)	1466.1(2)	894.04(6)	918.4(8)
<i>Z</i>	4	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.807	1.759	1.576	1.513
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.838	0.158	0.127	0.118
<i>F</i> (000)	408	792	440	432
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	200(2)	173(2)	200(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.17–28.59	4.17–28.67	4.17–32.63	4.10–32.18
Index area	$-7 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 8$	$-14 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 24$ $-2 \leq l \leq 7$	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-8 \leq l \leq 8$	$-4 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	2826	5863	8838	3306
Unabhängige Reflexe	1450	2858	1754	1608
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1142	1367	1250	1201
Parameter/ Beschränkungen	116/0	276/0	1754/168	1608/164
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0373/0.0265	0.1040/0.0373	0.0496/0.0309	0.0490/0.0358
$wR_2/wR_2$ ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0600/0.0572	0.0356/0.0312	0.0739/0.0700	0.0942/0.0908
GooF	0.959	0.665	0.933	1.067
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.23 / -0.23	+0.26 / -0.24	+0.14 / -0.16	+0.41 / -0.17
Messkürzel/CCD	ex232 / -	fx024 / -	ex390 / -	ex444 / -

### 2.2.5 Quantenmechanische Betrachtungen

Zur Strukturoptimierung der untersuchten Verbindungen wurden quantenmechanische Rechnungen mit dem Programmpaket *Gaussian 03*<sup>[21]</sup> unter Verwendung der B3LYP-Methode mit dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt. Hierbei wurde ein B3 Drei-Parameter-Hybridfunktional nach BECKE mit LYP-Korrelationsfunktional<sup>[22]</sup> und für die Atome C, H, N und O ein korrelationskonsistenter Doppel-Zeta-Basissatz (cc-pVDZ) verwendet<sup>[23]</sup>.

Die berechneten Strukturen für 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (**1**) und 1,3-Diazido-2,2-dinitropropan (**2**) sind in Abbildung 18 dargestellt, die Strukturparameter in Tabelle 8 wiedergegeben. 1,5-Diazido-3,3-dinitropentan (**8**), 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (**9**) und 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) sind analog hierzu in Abbildung 19 dargestellt, die Strukturparameter in Tabelle 9 wiedergegeben.



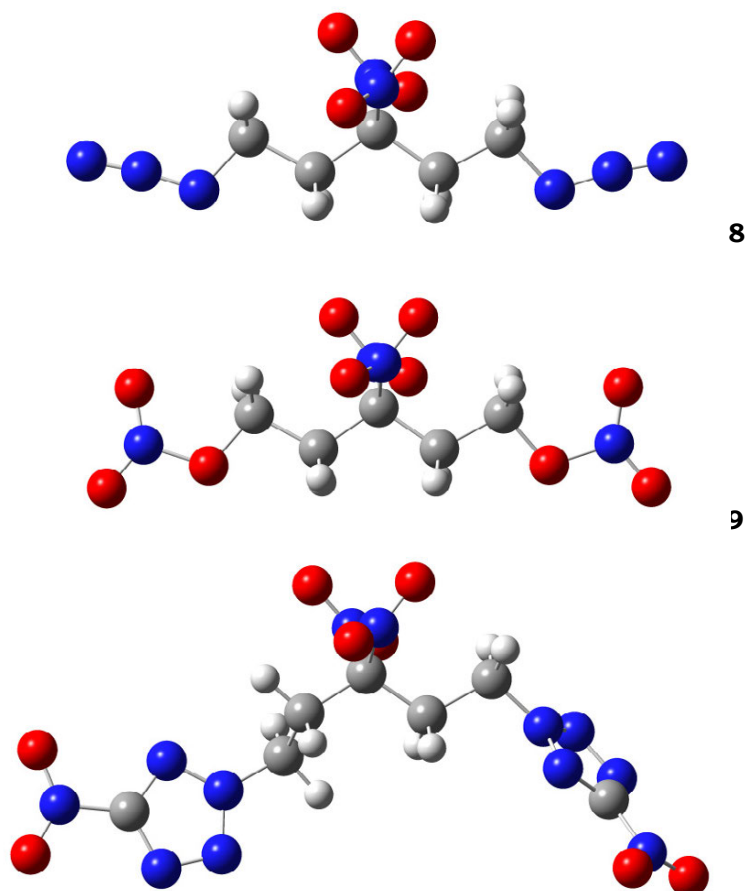
**Abbildung 18:** Berechnete Molekülstruktur von **1** (links) und **2** (rechts).

**Tabelle 8:** Strukturparameter der berechneten Gasphasenstrukturen für **1** und **2**

<b>1</b>	<b>2</b>
$d(\text{C}-\text{NNO}_2) = 1.554 \text{ \AA}$	$d(\text{C}-\text{NNO}_2) = 1.545 \text{ \AA}$
	$d(\text{C}-\text{N}_\alpha) = 1.473 \text{ \AA}$
$d(\text{N}-\text{O}) = 1.215\text{--}1.217 \text{ \AA}$	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.216\text{--}1.218 \text{ \AA}$
	$d(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta) = 1.238 \text{ \AA}$
	$d(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma) = 1.139 \text{ \AA}$
	$\angle(\text{NNN}) = 173.1^\circ$
$\angle(\text{NCN}) = 102.9^\circ$	$\angle(\text{NCN}) = 103.9^\circ$
NO-Kontakte: $2.776 \text{ \AA}$	NO-Kontakte: $2.786 \text{ \AA}$
$\angle(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 85.6^\circ$	$\angle(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 86.7^\circ$

Verglichen mit den Kristallstrukturen von **1** und **10**, sind die Bindungslängen für die berechneten Strukturen in der Gasphase etwas verlängert, liegen aber in typischen Bereichen<sup>[16]</sup>. Die optimierten Strukturen für **2** und **8** sind bzgl. der Azideinheit identisch. Auch die in den Kristallstrukturen beobachteten intramolekularen N-O-Kontakte werden durch die berechneten Strukturen wiedergegeben. Für **10** wurde entsprechend der im

Kristall beobachteten Konformation, die relative Verdrehung der Ethylenbrücken zueinander bei der Berechnung der optimierten Struktur berücksichtigt.



**Abbildung 19:** Berechnete Molekülstruktur nach B3LYP/cc-pVDZ von **8** (oben), **9** (mitte) und **10** (unten).

**Tabelle 9:** Strukturparameter der berechneten Gasphasenstrukturen

<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
$d(\text{C}-\text{N}_{\text{NO}_2}) = 1.546 \text{ \AA}$	$d(\text{C}-\text{N}_{\text{NO}_2}) = 1.547 \text{ \AA}$	$d(\text{C}-\text{N}_{\text{NO}_2}) = 1.548\text{--}1.549 \text{ \AA}$
$d(\text{C}-\text{N}_\alpha) = 1.479 \text{ \AA}$		$d(\text{C}-\text{N}_{\text{NO}_2\text{Tz}}) = 1.463\text{--}1.464 \text{ \AA}$
$d(\text{N}-\text{O}) = 1.219 \text{ \AA}$	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.218 \text{ \AA}$ für $\text{C}-\text{NO}_2$	$d(\text{C}-\text{N}) = 1.459\text{--}1.461 \text{ \AA}$ für $\text{C}-\text{N}_{\text{Tz}}$
	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.208\text{--}1.199 \text{ \AA}$ für $\text{O}-\text{NO}_2$	$d(\text{C}-\text{N}) = 1.327\text{--}1.349 \text{ \AA}$ in $\text{Tz}$
	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.431 \text{ \AA}$ für $\text{O}-\text{NO}_2$	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.215\text{--}1.221 \text{ \AA}$ für $\text{C}-\text{NO}_2$
$d(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta) = 1.236 \text{ \AA}$	$d(\text{C}-\text{O}) = 1.443 \text{ \AA}$	$d(\text{N}-\text{O}) = 1.219\text{--}1.221 \text{ \AA}$ für $\text{C}_{\text{Tz}}-\text{NO}_2$
$d(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma) = 1.141 \text{ \AA}$		
$\angle(\text{NNN}) = 173.1^\circ$	$\angle(\text{NCN}) = 105.1^\circ$	$\angle(\text{NCN}) = 104.5^\circ$
$\angle(\text{NCN}) = 105.2^\circ$		
NO-Kontakte:	NO-Kontakte:	NO-Kontakte:
$2.697 \text{ \AA}$ bzw. $2.700 \text{ \AA}$	$2.699 \text{ \AA}$ bzw. $2.701 \text{ \AA}$	$2.695 \text{ \AA}$ bzw. $2.713 \text{ \AA}$
$\angle(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 69.5^\circ$	$\angle(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 71.2^\circ$	$\angle(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 74.5^\circ$

Um die unterschiedliche Reaktivität der Systeme 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (**1**) und 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan (**7**) bzgl. nucleophiler Substitution zu erklären, wurden weitere quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Da die nucleophile Substitution vermutlich über einen  $S_N2$ -Mechanismus abläuft, muss der Angriff des Nucleophils in das  $\sigma^*$ -Orbital der C–Cl- bzw. C–Br-Bindung erfolgen. Da dies für **1** aufgrund der speziellen Konformation nur bedingt möglich ist, wurde die Rotation entlang der C–C-Bindung durch quantenchemische Rechnungen näher untersucht. Hierzu wurden *single-point*-Rechnungen (*scan*) bei vorgegebenen Diederwinkeln  $\angle(\text{ClCCCl})$  für **1** und  $\angle(\text{CCCC})$  für **7** unter freier Relaxation aller übrigen Atompositionen durchgeführt. Die einzelnen Strukturen wurden unter Verwendung der DFT-Methode B3LYP mit dem Basissatz cc-pVDZ optimiert. Während die Rotationsbarriere für **7** 5.2 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt, wird sie für **1** mit 9.8 kcal mol<sup>-1</sup> gefunden. Die drastisch höhere Rotationsbarriere könnte eine mögliche Erklärung für die Unreaktivität von **1** gegenüber nucleophilen Agenzien sein. Infolge der niedrigen Schmelz- und Siedetemperatur ist die Rotation um die C–C-Bindung eingeschränkt, so dass nur wenig reaktives Konformer vorhanden ist. Ein alternativer Zugang zur direkten Substitution des Chlors könnten Hochdrucksynthesen darstellen, wobei diese im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden.

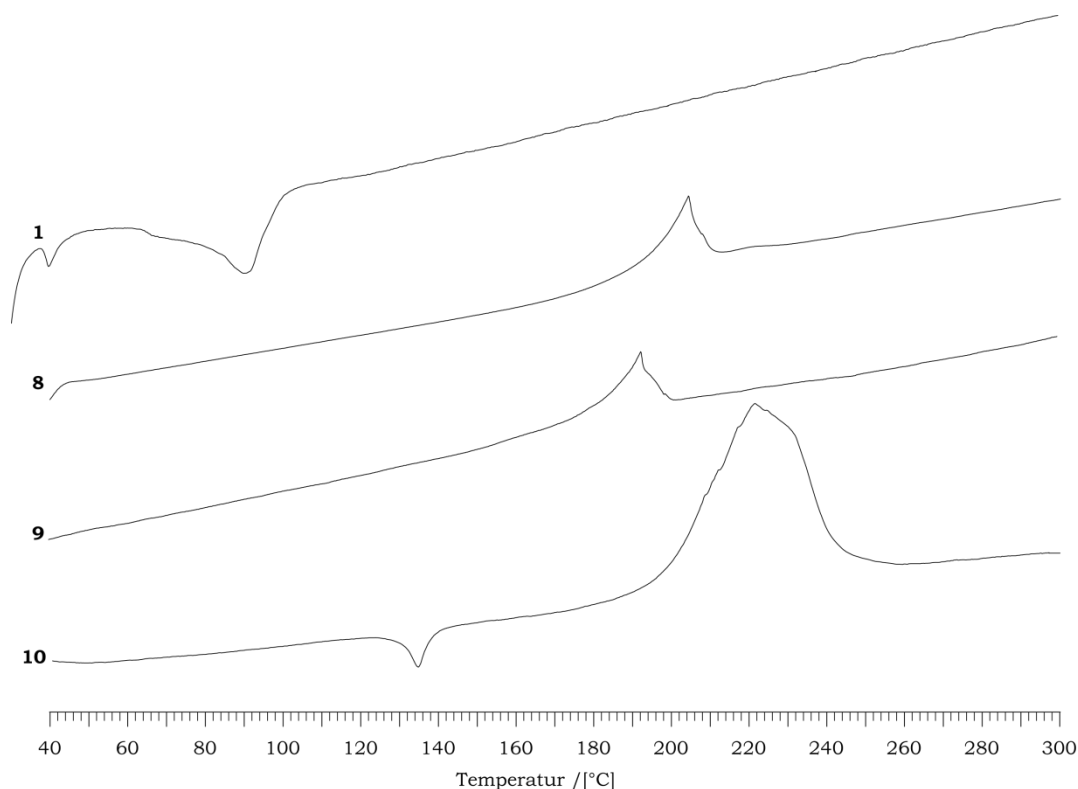
## 2.3 Energetische Eigenschaften

### 2.3.1 Thermoanalytik

Das Verhalten gegenüber thermischer Belastung der Verbindungen **8**, **9** und **10** wurden über dynamische Differenzkalorimetrie an einem Linseis PT10 DSC Gerät mit einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> bestimmt (siehe Abbildung 19). Für **8** wurde die Zersetzung bei einer Temperatur von 198 °C (*onset*) beobachtet, während **9** sich bereits ab 184 °C (*onset*) zersetzt. Bei **10** ist ein endothermer Schmelzprozess bei 130 °C (*onset*) zu beobachten, ehe die Zersetzung bei einer Temperatur von 202 °C (*onset*) eintritt.

### 2.3.2 Detonationsparameter

Zur Berechnung der Detonationsparameter wurden die Standardbildungsenthalpien der Gasphasenspezies unter Verwendung der Atomisierungsenergie Methode<sup>[24]</sup> mit dem Gaussian 03 Programm Paket<sup>[21]</sup> und der modifizierten CBS-4M Methode<sup>[25]</sup> berechnet. Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN-Gesetz<sup>[26]</sup> durchgeführt. Die in Tabelle 10 angegebenen Detonationsparameter wurden unter Verwendung des EXPLO5 Version 5.04 Codes<sup>[19-20]</sup> für **10** bei theoretisch maximaler Dichte berechnet. Für die Flüssigkeiten **8** und **9** wurden die Materialdichten durch Messung an dem Helium Pyknometer *Ultrapyc 1200e* der Firma Quantachrome bestimmt und volumetrisch bestätigt. Die Empfindlichkeiten gegenüber Schlag und Reibung wurden gemäß STANAG 4489<sup>[27]</sup> und STANAG 4487<sup>[28]</sup> durch einen BAM-Fallhammer bzw. BAM-



**Abbildung 20:** Thermogramme von **1**, **8**, **9** und **10** bei einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$ , exothermer Wärmeffluss nach oben, endothermer Wärmeffluss nach unten.

Reibeapparat bestimmt. Laut den UN-Richtlinien sind die Verbindungen als sensitiv gegenüber Schlaginitiierung einzuschätzen, wobei 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (**9**) mit  $7 \text{ J}$  die größte Empfindlichkeit aufweist. Der Umgang mit 1,5-Diazido-3,3-dinitropentan (**8**) bzw. 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) ist bzgl. Initiierung durch Schlag als sicher einzustufen, wobei die Sensitivitäten mit  $> 25 \text{ J}$  und  $> 30 \text{ J}$  bestimmt wurden. Die untersuchten Verbindungen erweisen sich gegenüber Reibung als sensitiv (**9**) bzw. sehr sensitiv (**8** und **10**). Die Detonationsgeschwindigkeiten wurden für **8** mit  $7279 \text{ m s}^{-1}$  und für **9** mit  $7659 \text{ m s}^{-1}$  berechnet. Verglichen mit 1,7-Diazido-4,4-dinitroheptan ( $D = 6748 \text{ m s}^{-1}$ , welches als energetischer Plastifizierer patentiert wurde<sup>[1]</sup>), wird die Detonationsgeschwindigkeit durch Verkürzung der Alkylkette drastisch verbessert. Die Eignung als energetischer Plastifizierer in hochenergetischen Formulierungen ist für **8** durch eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur noch zu prüfen. Eine auf  $-35 \text{ °C}$  temperierte Probe von 1,5-Diazido-3,3-dinitropentan (**8**) erstarrte im Gegensatz zu 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (**9**) nicht. 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) zeigt im Vergleich zu den zuvor diskutierten Verbindungen aufgrund der höheren Materialdichte von  $1.759 \text{ g cm}^{-3}$  deutlich verbesserte Leistungsparameter. Die Detonationsgeschwindigkeit wurde für **10** mit  $8349 \text{ m s}^{-1}$  berechnet, was diese Verbindung als potentiellen sekundären, gegenüber Schlag insensitiven, Explosivstoff klassifiziert. Sämtliche berechnete Detonationsparameter von **8–10**, sowie ihre physikalisch chemischen Kenngrößen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Energetische Eigenschaften von **8–10**

Verbindung	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	244.2	284.1	338.2
Schlagempfindlichkeit IS [J]	>25	>7	>30
Reibeempfindlichkeit FS [N]	>54	>96	>64
Elektrische Entladung ESD [J]	–	–	–
Sauerstoffbilanz <i>O</i> [%]	–65.5	–22.5	–41.2
Zersetzungstemperatur <i>T</i> <sub>Zer</sub> [°C]	198	184	202
Dichte <i>ρ</i> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.405 <sup>a</sup>	1.557 <sup>a</sup>	1.759 <sup>b</sup>
$\Delta_f H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	1861	–1317	1281
$\Delta_f U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	1963	–1221	1370
Explosionswärme <i>Q<sub>v</sub></i> [kJ kg <sup>-1</sup> ]	–5745	–6034	–5695
Explosionstemperatur <i>T<sub>ex</sub></i> [K]	3895	4234	4082
Detonationsdruck <i>p</i> [kbar]	188	242	303
Detonationsgeschwindigkeit <i>D</i> [m s <sup>-1</sup> ]	7279	7659	8349
Gasvolumen <i>V</i> [L kg <sup>-1</sup> ]	737	703	687
Spezifischer Impuls <i>I<sub>sp</sub></i> ( <i>p</i> = 60 bar) [s]	235	251	240

<sup>a</sup> Dichte aus Pyknometer Messung, <sup>b</sup> Dichte aus Röntgen-Einkristalluntersuchung.

### 3 Fazit

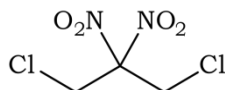
Ausgehend von 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan konnten durch nucleophile Substitutionsreaktionen die neuartigen hochenergetischen Verbindungen 1,5-Diazido-3,3-dinitropentan (**8**), 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (**9**) und 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (**10**) dargestellt und bzgl. ihrer energetischen Eigenschaften untersucht werden. Während Reaktionen von 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan mit diversen Azidquellen keinerlei Reaktionsumsatz zeigten, bedingt die Erweiterung der Alkylkette um eine Methyleneinheit eine erhebliche Steigerung der Reaktivität. Die dargestellten Verbindungen erweisen sich als stabil gegenüber thermischem Stress und weisen vergleichsweise niedrige Sensitivitäten gegenüber mechanischer Stimuli auf. Während **8** und **9** als Plastifizierer in Formulierungen diskutiert werden können, ist **10** als energetisches Füllmaterial relevant und zeigt Leistungsparameter vergleichbar mit PETN bei deutlich verbesserter Thermostabilität und sehr geringer mechanischer Sensitivität. Der Aufbau geminaler

Dinitromethylen-Derivate durch oxidative Nitrierung eines Oxims wurde für 1,3-Diazido-2,2-dinitropropan nachvollzogen, konnte jedoch nicht auf Tetrazolyl-substituierte Systeme übertragen werden. Im Zuge röntgenographischen Charakterisierungen konnte die Molekülstruktur des geminalen Diols 1,3-Di(tetrazol-1-yl)propan-2,2-diol (**DTPD**) aufgeklärt werden.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (1)

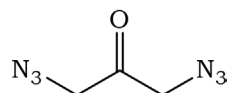


Zur Darstellung von 1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (1) wurde analog zur Durchführung von BORGARDT<sup>[12b]</sup> verfahren. In einem Rundkolben werden 5.08 g (83.4 mmol) Nitromethan zusammen mit 13.5 g Formalin Lösung (36 %) und 12 mL Wasser auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden einige Tropfen einer wässrigen Lösung von 3.83 g NaOH in 10 mL Wasser gegeben, wobei ein rascher Temperaturanstieg auf maximal 40 °C beobachtet wird. Mithilfe einer Aceton/Trockeneis Kühlung lässt man auf 0 °C abkühlen und gibt die verbliebene Lösung hinzu, wobei die Reaktionstemperatur 5 °C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung rührt für weitere 90 Minuten bei 0 °C, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Hierzu werden 5.75 g (83.4 mmol) Natriumnitrit gegeben und die Reaktionslösung langsam auf eine Lösung aus 28.3 g (166.5 mmol) Silbernitrat in 37.5 mL Wasser getropft, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom ausgefallenen Silber abfiltriert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (5 x 50 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer auf ca. 10 mL wird Dichlormethan hinzugegeben und auf Eis gestellt, wobei 10.1 g (60.8 mmol, 73 %) 2,2-Dinitro-1,3-propandiol als farbloser kristalliner Feststoff ausfallen.

10.0 g (60.2 mmol) 2,2-Dinitro-1,3-propandiol werden in 25 mL Thionylchlorid gelöst und mit 2.0 g (17.4 mmol) Pyridiniumhydrochlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 80 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Überschuss an Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das ölige Rohprodukt wird mittels Destillation an einer Kugelrohrdestille aufgereinigt, wobei 7.09 g (34.9 mmol, 58 %) **1** als farbloser kristalliner Feststoff gewonnen werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 4.89 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 118.6 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 41.8 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -17 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3043 (vw), 2988 (vw), 2939 (vw), 2889 (vw), 2845 (vw), 1571 (vs), 1426 (m), 1359 (m), 1314 (s), 1286 (w), 1260 (w), 1220 (w), 1152 (vw), 1037 (vw), 987 (vw), 895 (w), 846 (s), 798 (w), 767 (s), 725 (m). **Raman**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3042 (24), 2986 (85), 2842 (3), 1588 (13), 1428 (23), 1360 (32), 1317 (11), 1298 (11), 1221 (9), 1151 (1), 1037 (17), 988 (11), 896 (13), 850 (45), 799 (20), 770 (46), 727 (3), 634 (3), 564 (18), 479 (8), 432 (23), 345 (43), 287 (35), 221 (15), 191 (20), 138 (30), 90 (100). **MS** (DEI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 202 (0.2) [M + H], 155 (2), 110 (11), 75 (41), 49 (25), 39 (38), 30 (100). **EA**: Berechnet: C 17.75 %, H 1.99 %, N 13.80 %, Cl 34.93 %; Gefunden: C 17.83 %, H 1.92 %, N 13.67 %, Cl 35.06 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 38$  °C, Siedetemperatur  $T_{\text{Sdp}}(\text{onset}) = 77$  °C.

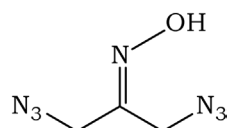
## 4.2 1,3-Diazidopropan-2-on (2a)



3.00 g (23.6 mmol) 1,3-Dichloraceton werden in 15 mL Aceton gelöst und mit 3.69 g (56.7 mmol) Natriumazid versetzt und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert und dieser mit weiteren 15 mL Aceton gewaschen. Das Filtrat wird mit 20 mL Wasser versetzt und lediglich das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt. Die verbleibende wässrige Lösung wird gegen Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 x 20 mL) und gesättigter Natriumchlorid Lösung (1 x 20 mL) gewaschen und abschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 3.01 g (21.5 mmol, 91 %) **2a** als gelbliches Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 4.03 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 199.3 ( $\text{C=O}$ ), 55.8 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: -136 ( $\text{N}_\beta$ ), -168 ( $\text{N}_\gamma$ ), -317 ( $\text{N}_\alpha$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2978 (w), 2935 (w), 2896 (w), 2097 (vs), 1738 (m), 1708 (w), 1655 (w), 1625 (w), 1489 (vw), 1442 (w), 1425 (w), 1384 (w), 1352 (w), 1280 (m), 1144 (w), 1105 (m), 1072 (m), 1022(w), 951 (w), 934 (w), 915 (w), 894 (w), 843 (vw), 794 (vw), 763 (vw), 714 (vw), 666 (w), 604 (vw). **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 119\text{ }^\circ\text{C}$ . **Dichte**:  $1.1\text{ g cm}^{-3}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 5\text{ J}$ . **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 160\text{ N}$ .

## 4.3 1,3-Diazidopropan-2-on-oxim (2b)

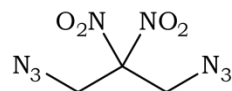


1.77 g (12.6 mmol) **2a** werden in 100 mL Ethanol gelöst und mit 1.05 g (15.1 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4.13 g (50.3 mmol) Natriumacetat versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 70 Stunden bei Raumtemperatur werden 150 mL Wasser zur Reaktionslösung gegeben und mit Diethylether (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Es verbleiben 1.74 g (11.2 mmol, 89 %) **2b** als gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 9.48 (br, 1H,  $\text{NOH}$ ), 4.25 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 152.2 ( $\text{C=NOH}$ ), 51.1 ( $\text{CH}_2$ ), 45.4 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: -135 ( $\text{N}_\beta$ ), -167 ( $\text{N}_\gamma$ ), -314 ( $\text{N}_\alpha$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2978, (w), 2935 (w), 2896 (w), 2547 (vw), 2097 (vs), 1738 (m), 1708 (w), 1655 (w), 1625 (w), 1489 (vw), 1442 (w), 1425 (w), 1384 (w), 1352 (w), 1280 (m), 1144 (w), 1105 (m), 1072 (m), 1022(w), 951 (w), 934 (w), 915 (w), 894 (w), 843 (vw), 794 (vw), 763 (vw), 714 (vw), 666 (w), 604 (vw). **DSC**: Zersetzungstemperatur

$T_{\text{zer}} (\text{onset}) = 131\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **Dichte:**  $1.1\text{ g cm}^{-3}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$ . **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 120\text{ N}$ .

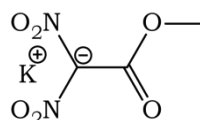
#### 4.4 1,3-Diazo-2,2-dinitropropan (2)



1.74 g (11.2 mmol) **2b** werden in 45 mL Dichlormethan gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine Lösung, bestehend aus 12.2 g (203 mmol) rauchender Salpetersäure in 15 mL Dichlormethan zusammen mit 30 mg Harnstoff und 30 mg Ammoniumnitrat tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben. Die grün gefärbte Lösung wird für eine Stunde weiter unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit 150 mL Wasser verdünnt und gegen Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt über Kieselgel durch Säulenchromatographie unter Verwendung des Elutionsgemisches *i*-Hexan/Methanol im Verhältnis 10:1 gereinigt. Man erhält hierdurch 376 mg (1.74 mmol, 16 %) einer schwach gelblichen viskosen Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 4.70 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 115.7 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -15 ( $\text{NO}_2$ ), -138 ( $\text{N}_\beta$ ), -167 ( $\text{N}_\gamma$ ), -314 ( $\text{N}_\alpha$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2925 (w), 2856 (w), 2110 (vs), 1748 (w), 1654 (w), 1569 (s), 1438 (w), 1377 (w), 1288 (m), 1090 (vw), 942 (vw), 847 (w), 799 (vw), 758 (w), 688 (vw), 630 (w). **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}} (\text{onset}) = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 20\text{ J}$ . **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 120\text{ N}$ .

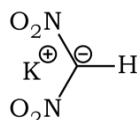
#### 4.5 Kaliummethyldinitroacetat (3)



Zur Darstellung von Kaliummethyldinitroacetat (**3**) wurde in Anlehnung an IVANOVA<sup>[8]</sup> verfahren, wobei als Ausgangsverbindung Kaliummethyldinitroacetat gewählt wurde. 56.87 g (0.364 mol) Kaliummethyldinitroacetat werden bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Mischung von 157 mL rauchender Salpetersäure in 27 mL Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 Stunden mit Eiskühlung auf  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt und anschließend auf 600 mL Eiswasser gegeben. Danach werden 80 mL Dichlormethan hinzugegeben. Die organische Phase wird gegen Wasser (3 x 140 mL) neutral gewaschen und unter Eiskühlung mit 340 mL gesättigter  $\text{KHCO}_3$  Lösung gerührt. Der sich gebildete gelb-grüne Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet, wobei man 27.37 g (0.135 mol, 37 %) **3** erhält.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 3.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 123.7 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -25 ( $\text{NO}_2$ ).

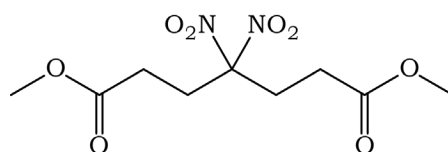
#### 4.6 Kaliumdinitromethanid (**4**)



Die Darstellung von Kaliumdinitromethanid (**4**) geschieht in Anlehnung an IVANOVA<sup>[8]</sup>. 21.60 g (0.107 mol) luftgetrocknetes **3** werden zu einer Lösung von 8.08 g (0.144 mol) Kaliumhydroxid in 80 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden auf 65–70 °C erhitzt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Der sich gebildete gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Eiswasser (2 x 10 mL) gewaschen und das Produkt an Luft getrocknet, wobei man 14.98 g (0.104 mmol, 97 %) **4** erhält.

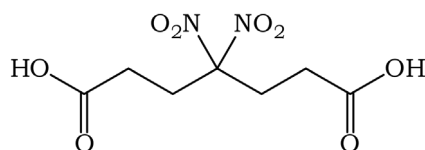
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 8.15 (s, 1H,  $\text{CH}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 122.7 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -22 ( $\text{NO}_2$ ).

#### 4.7 4,4-Dinitroheptandisäuredimethylester (**5**)



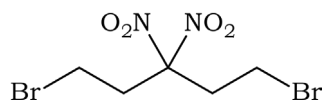
Zur Darstellung von 4,4-Dinitroheptandisäuredimethylester (**5**) wurde nach LATYPOV<sup>[1]</sup> verfahren. 14.84 g (0.103 mol) **4** werden in 130 mL Wasser gegeben und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wird zu dieser Lösung innerhalb von 30 Minuten 47.92 g (0.557 mol) Acrylsäuremethylester hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird für 48 Stunden bei 40 °C gehalten. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und extrahiert mit Diethylether (3 x 50 mL). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das gelbliche ölige Rohprodukt wird mit 10 mL Methanol versetzt und auf -25 °C gekühlt, wobei sich farbloses kristallines Material abscheidet. Nach Abfiltrieren bei Raumtemperatur und Trocknen an Luft erhält man 16.01 g (57.5 mmol, 56 %) **5**.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 3.58 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.81 (t, 4H,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 2.45 (t, 4H,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 171.5 ( $\text{CO}$ ), 122.4 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 52.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 28.0 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -7 ( $\text{NO}_2$ ).

**4.8 4,4-Dinitroheptandisäure (6)**

15.97 g (57.4 mmol) **5** werden für 24 Stunden in 125 mL 18 % Salzsäure unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingeeengt und auf 0 °C gekühlt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Man erhält 13.84 g (55.3 mmol, 96 %) **6** als farbloses Pulver.

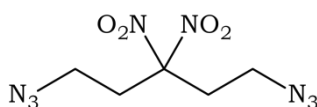
**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 12.53 (br, 2H, CO<sub>2</sub>H), 2.76 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 172.4 (C=O), 122.7 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -6 (NO<sub>2</sub>).

**4.9 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan (7)**

Zur Darstellung von 1,5-Dibromo-3,3-dinitropentan (**7**) wurde in Anlehnung an HERZOG<sup>[13b]</sup> verfahren. Zu einer Suspension von 15.59 g (62.3 mmol) **6** in 310 mL Wasser werden 16 mL konzentrierte Ammoniaklösung (32 %) gegeben. Diese wird solange erhitzt bis überschüssiger Ammoniak vollständig entfernt ist. Daraufhin wird die noch heiße Lösung zu 21.83 g (128.5 mmol) Silbernitrat in 625 mL Wasser gegeben. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und der entstandene weiße Niederschlag unter Lichtausschluss filtriert. Anschließend wird der Niederschlag erneut in 100 mL Wasser aufgenommen, zur Suspension gerührt und abfiltriert. Um das so erhaltene Silber-4,4-dinitroheptandicarboxylat zu trocknen, wird es in Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und mit einem inversen Wasserabscheider für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das trockene Silbersalz der 4,4-Dinitroheptandisäure wird in 250 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und über einen Zeitraum von 1 h zu einer 50 °C warmen Lösung von 36.9 g (0.231 mol) Brom in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff gegeben, wobei eine sofortige Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei 50 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird mit wässriger Natriumhydrogencarbonat Lösung behandelt, wobei eine Entfärbung zu beobachten ist. Die organische Phase wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Abschließend wird der dunkelgelbe ölige Rückstand im Hochvakuum (1 · 10<sup>-2</sup> mbar, 110 °C) destilliert und man erhält 9.92 g (31.0 mmol, 50 %) **7** als hellgelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 3.60 (t, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.28 (t, 4H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 120.5 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 36.9 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -10 ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3037 (vw), 2975 (vw), 2889 (vw), 1718 (vw), 1646 (vw), 1559 (vs), 1445 (m), 1426 (w), 1371 (m), 1318 (m), 1282 (w), 1236 (m), 1207 (w), 1176 (vw), 1131 (vw), 1056 (vw), 1038 (vw), 1026 (vw), 997 (vw), 981 (vw), 927 (vw), 913 (vw), 874 (w), 846 (m), 833 (m), 793 (m), 733 (vw), 672 (vw), 666 (vw). **Raman**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3028 (21), 2979 (98), 2956 (96), 2867 (11), 1583 (16), 1437 (22), 1373 (22), 1340 (33), 1294 (16), 1238 (16), 1131 (5), 1061 (10), 995 (4), 875 (10), 850 (43), 749 (7), 662 (41), 572 (28), 552 (18), 501 (9), 418 (21), 359 (21), 328 (20), 257 (21), 229 (21), 165 (48), 92 (100). **EA**: Berechnet: C 18.77 %, H 2.52 %, N 8.76 %, Br 49.95 %; Gefunden: C 19.08 %, H 2.53 %, N 8.66 %, Br 49.76 %. **R<sub>f</sub>** (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.92.

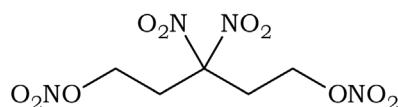
#### 4.10 1,5-Diazo-3,3-dinitropentan (8)



1.27 g (3.97 mmol) **7** werden in 15 mL DMF gelöst und mit 1.56 g (24 mmol) Natriumazid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 25 mL Wasser versetzt, filtriert und gegen Diethylether (6 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (4 x 100 mL) und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer verbleibt ein rot-braunes Öl, welches einer chromatographisch Aufreinigung über Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel unterworfen wird. Man erhält 0.449 g (1.84 mmol, 46 %) **8** als orange-gelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 3.72 (t, 4H,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 3.00 (t, 4H,  $^3J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 120.3 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 45.4 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -8 ( $\text{NO}_2$ ), -136 ( $\text{N}_\beta$ ), -170 ( $\text{N}_\gamma$ ), -315 ( $\text{N}_\alpha$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3058 (vw), 2994 (vw), 2942 (vw), 2881 (vw), 2094 (vs), 1562 (vs), 1458 (w), 1431 (w), 1362 (w), 1345 (w), 1321 (w), 1266 (m), 1229 (w), 1171 (vw), 1102 (vw), 1095 (vw), 1025 (vw), 919 (vw), 880 (vw), 842 (w), 828 (vw), 810 (vw), 798 (vw), 773 (vw), 736 (m), 703 (vw), 626 (vw). **Raman**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2992 (33), 2956 (100), 2901 (20), 2883 (20), 2106 (20), 1644 (1), 1584 (10), 1461 (20), 1434 (20), 1369 (20), 1346 (10), 1325 (10), 1279 (10), 1231 (10), 1175 (2), 1103 (5), 1076 (4), 1027 (4), 978 (4), 926 (10), 883 (8), 844 (30), 831 (10), 743 (2), 722 (2), 658 (6), 637 (7), 572 (4), 527 (1), 479 (4), 460 (5), 420 (10), 354 (7), 323 (3), 289 (0.8), 249 (4), 216 (5), 198 (7), 105 (10). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 245 (59) [ $\text{M} + \text{H}$ ], 227 (9), 202 (5), 171 (96), 157 (65), 115 (28), 98 (30), 68 (100), 57 (60), 43 (19), 30 (11). **EA**: Berechnet: C 24.60 %, H 3.30 %, N 45.89 %; Gefunden: C 25.21 %, H 3.09 %, N 45.76 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 198$  °C. **R<sub>f</sub>** (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.72.

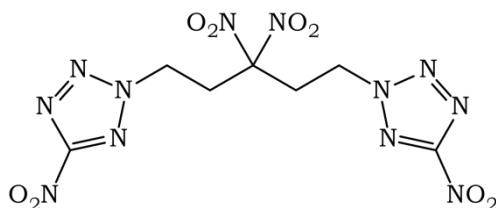
#### 4.11 1,5-Dinitroxy-3,3-dinitropentan (9)



1.13 g (3.53 mmol) **7** werden in 15 mL Acetonitril gelöst und mit 3.60 g (21.2 mmol) Silbernitrat versetzt und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 25 mL Wasser versetzt, abfiltriert und mit Diethylether (6 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (4 x 100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer verbleiben 0.724 g (2.51 mmol, 71 %) **9** als hellgelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 4.88 (t, 4H,  $^3J = 6.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 3.35 (t, 4H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 119.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -9 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), -46 ( $\text{ONO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2997 (vw), 2963 (vw), 2911 (vw), 1634 (s), 1563 (vs), 1470 (w), 1441 (w), 1429 (w), 1374 (w), 1349 (w), 1320 (w), 1274 (vs), 1190 (vw), 1175 (vw), 1105 (vw), 1081 (vw), 1037 (w), 990 (w), 955 (vw), 919 (vw), 857 (m), 832 (s), 753 (w), 697 (w), 644 (w). **Raman**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2983 (73), 2965 (100), 2923 (22), 1648 (10), 1588 (11), 1513 (3), 1495 (2), 1473 (9), 1431 (22), 1377 (22), 1351 (22), 1329 (22), 1283 (56), 1178 (3), 1096 (8), 1057 (7), 1041 (7), 994 (6), 950 (6), 916 (6), 854 (44), 752 (3), 729 (4), 706 (6), 649 (8), 618 (9), 568 (22), 553 (22), 493 (6), 464 (7), 418 (11), 350(6), 269 (4), 193 (1), 156 (1), 98 (11), 76 (33). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 285 (3) [M + H], 280(13), 263 (4), 222 (88), 176 (24), 159 (8), 131 (7), 117 (35), 88 (24), 57 (100), 39 (16), 30 (4). **EA**: Berechnet: C 21.14 %, H 2.84 %, N 19.72 %; Gefunden: C 21.87 %, H 2.88 %, N 18.99 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 184$  °C.

#### 4.12 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-3,3-dinitropentan (10)



2.28 g (7.13 mmol) **7** werden in 15 mL DMF gelöst und mit 5.65 g (42.8 mmol) Ammonium 5-Nitrotetrazolat Hemihydrat versetzt. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 50 mL Wasser versetzt, abfiltriert und mit Diethylether (6 x 120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (4 x 100 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird der verbliebene orange Rückstand in heißem

Ethanol aufgenommen. Der beim Abkühlen ausfallende Feststoff wird filtriert und säulenchromatografisch über Kieselgel mit Dichlormethan aufgereinigt. Man erhält 0.067 g **10** als farblosen Feststoff. Durch langsames Einengen der ethanolischen Lösung bei Raumtemperatur konnten weitere 0.172 g **10** isoliert werden. Die nicht optimierte Ausbeute beträgt demnach 0.239 g (0.62 mmol, 9 %).

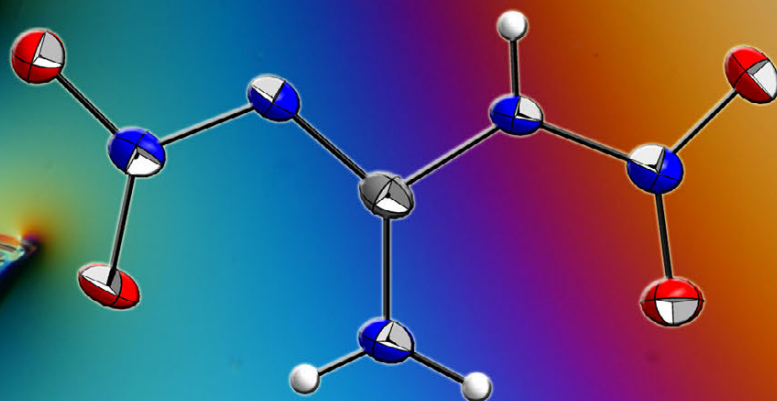
**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 5.36 (t, 4H,  $^3J = 7.6$  Hz, CH<sub>2</sub>NT), 3.79 (t, 4H,  $^3J = 7.6$  Hz, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 118.7 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 49.4 (CH<sub>2</sub>NT), 33.4 (CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -12 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -35 (CNO<sub>2</sub>), -94 (CN<sub>4</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3028 (vw), 3015 (vw), 2965 (vw), 2916 (vw), 2889 (vw), 1586 (m), 1563 (vs), 1484 (w), 1446 (w), 1437 (w), 1418 (m), 1395 (vw), 1367 (w), 1345 (w), 1324 (m), 1312 (m), 1226 (vw), 1194 (vw), 1168 (vw), 1147 (vw), 1089 (vw), 1079 (vw), 1069 (vw), 1045 (vw), 1030 (w), 1014 (vw), 984 (vw), 897 (vw), 845 (w), 826 (m), 769 (vw), 760 (vw), 736 (vw), 718 (vw), 689 (vw), 663 (w). **Raman**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3028 (6), 3003 (22), 2967 (44), 2926 (3), 2900 (3), 2867 (2), 1582 (11), 1564 (11), 1507 (3), 1484 (44), 1455 (11), 1438 (22), 1417 (100), 1397 (9), 1369 (33), 1344 (10), 1317 (11), 1286 (1), 1222 (9), 1197 (8), 1171 (6), 1147 (3), 1092 (2), 1092 (2), 1064 (11), 1045 (9), 1030 (78), 1013 (6), 982 (1), 898 (4), 858 (22), 842 (9), 828 (3), 806 (1), 776 (10), 760 (8), 737 (3), 707 (1), 691 (1), 668 (3), 594 (4), 561 (3), 544 (6), 463 (3), 440 (6), 416 (11), 388 (4), 347 (4), 332 (10), 305 (7), 271 (4), 227 (7), 195 (3), 148 (4), 139 (4), 116 (4). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 389 (0.2), 258 (0.4), 229 (10), 211 (2), 198 (4), 148 (0.5), 114 (2), 83 (2), 57 (100), 43 (30). **EA**: Berechnet: C 21.66 %, H 2.08 %, N 43.30 %; Gefunden: C 22.27 %, H 2.27 %, N 41.98 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 130$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 202$  °C. **R<sub>f</sub>** (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.12.



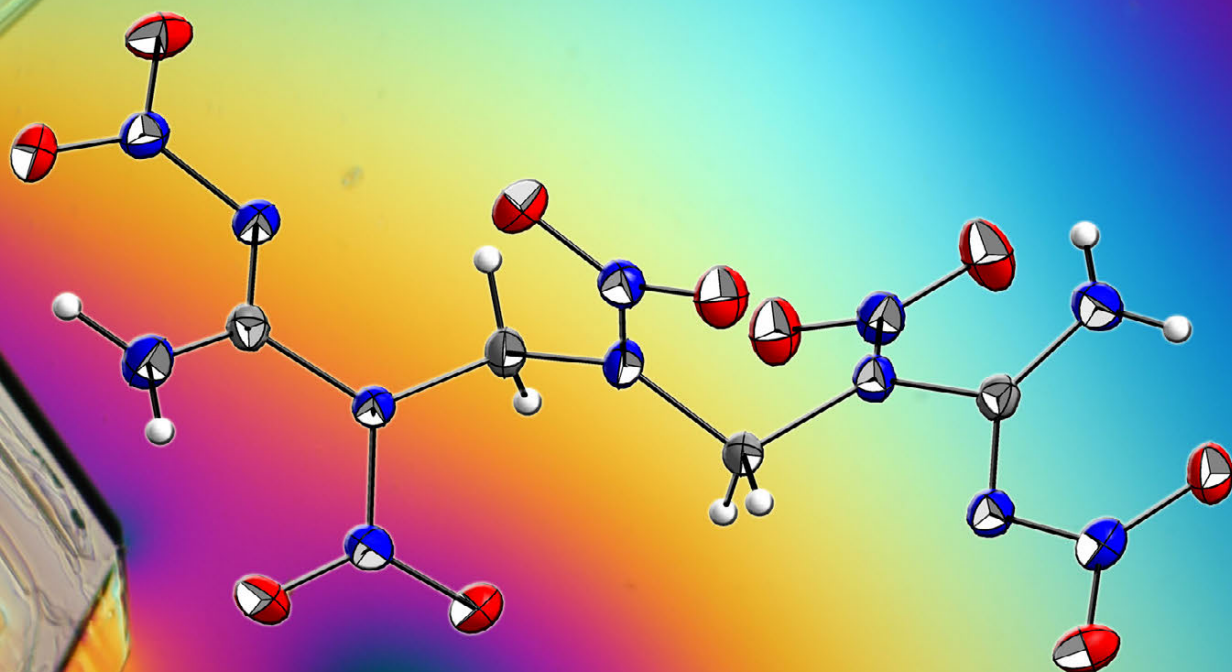
## Literatur

- [1] S. Ek, P. Goede, N. Latypov, L. Y. Wang and Y. Gou-Ying, *4,4-dinitro-1,7-diazidoheptane as an energetic plasticizer in explosives and propellants*, 2008-SE686, 2009072955, **2009**.
- [2] N. Wingborg and C. Eldsater, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 314-319.
- [3] T. K. Highsmith, D. W. Doll and L. F. Cannizzo, *Low-sensitivity energetic plasticizer (2,2-dinitro-1,3-propanediol diformate) for composite and multibase explosives and propellants*, 2000-661557, 6425966, **2002**.
- [4] T. N. Hall, *Tetrahedron* **1963**, 19, 115-120.
- [5] S. Ek, C. Eldsaeter, P. Goede, E. Holmgren, R. Tryman, N. Latypov, Y. G. Y. Raymond and L. Y. Wang, *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin., 8th* **2005**, 1, 180-189.
- [6] a) R. R. McGuire, R. E. Cochoy and S. A. Shackelford, *Energetic plasticizers*, 1974-508938, 4424398, **1984**; b) E. F. Rothgery, R. Hani, R. H. Dumas and M. Shen, *Manufacture of nitramine-containing polyether polymers for propellant binders*, 1992-US10499, 9313051, **1993**.
- [7] H. S. Jadhav, M. B. Talawar, D. D. Dhavale, S. N. Asthana and V. N. Krishnamurthy, *Indian J. Chem. Technol.* **2006**, 13, 41-46.
- [8] O. A. Ivanova, E. M. Budynina, E. B. Averina, T. S. Kuznetsova, Y. K. Grishin and N. S. Zefirov, *Synthesis* **2007**, 2009-2013.
- [9] a) R. B. Kaplan and H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3535-3536; b) H. Shechter and R. B. Kaplan, *Polynitrated compounds*, 1951-220380, 2997504, **1961**.
- [10] a) P. R. Dave, R. Duddu, K. Yang, R. Damavarapu, N. Gelber, R. Surapaneni and R. Gilardi, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2159-2162; b) P. R. Dave, R. G. Duddu, R. Damavarapu, N. Gelber, K. Yang and C. R. Surapaneni, *Preparation of polyazido carboxylic acid esters*, 2003-604778, 6841690, **2005**.
- [11] L. Herzog, M. H. Gold and R. D. Geckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 749-751.
- [12] a) S. S. Novikov, V. M. Belikov and L. V. Epishina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1962**, 1111-1116; b) F. G. Borgardt, A. K. Seeler and P. Noble, Jr., *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2806-2811.
- [13] a) L. Herzog,  *$\alpha,\omega$ -Dihalo-gem-dinitro aliphatic compounds*, 1957-652307, 3000969; b) L. Herzog, K. Klager and M. H. Gold, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1809-1810.
- [14] T. M. Klapoetke, C. M. Sabate and J. Stierstorfer, *New J. Chem.* **2009**, 33, 136-147.
- [15] T. M. Klapoetke, B. Krumm and F. X. Steemann, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, 34, 13-23.
- [16] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [17] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [18] G. A. Olah and D. R. Squire in *Chemistry of Energetic Materials, Vol. 1* **1991**.

- [19] M. Suceska, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, 24, 280-285.
- [20] M. Suceska, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, 16, 197-202.
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03*, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [22] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200-206.
- [23] a) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796-6806; c) K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7410-7415; d) A. K. Wilson, T. van Mourik and T. H. Dunning, Jr., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, 388, 339-349; e) D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358-1371.
- [24] a) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063-1079; b) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, 118, 445-458; c) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 1005-1013.
- [25] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532-6542.
- [26] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5013-5015.
- [27] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.
- [28] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.



# **N,N'-Dinitroguanidin Chemie**





## **N,N'-Dinitroguanidin Chemie**

*Im Rahmen dieses Kapitels wurde N,N'-Dinitroguanidin (DNQ) als hochenergetisches Material betrachtet. Hiervon ausgehend wurden Alkali-, Erdalkali-, sowie ausgewählte Übergangsmetallsalze auf ihre Eignung als Farbgeber bzw. als späteres Synthon untersucht. Basierend auf den Metallsalzen wurden diverse Alkylderivate des N,N'-Dinitroguanidins dargestellt und vollständig charakterisiert. Der Fokus dieses Kapitels liegt hierbei in der kristallographischen Betrachtung des N,N'-Dinitroguanidinat Anions, sowie der entsprechenden kovalenten Alkylderivate. Die Aufklärung der Struktur, als auch der ausgebildeten intra-, sowie intermolekularen Wechselwirkungen zeigt*

*mögliche Konzepte zu dicht gepackten hochenergetischen Materialien auf. Die energetischen Eigenschaften bzgl. Schlag- und Reibeinitiiierung, sowie elektrostatischer Entladung wurden ebenso wie die Zersetzung durch thermische Belastung untersucht. Detonationsparameter wurden durch Verwendung des EXPLO5 Codes berechnet und im Falle des 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazapentans (APX) durch experimentelle Messung der Detonationsgeschwindigkeit bestätigt. Mit Hilfe zusätzlicher Materialstudien wurde die Morphologie, sowie mögliche Wege zur Desensibilisierung von APX untersucht.*





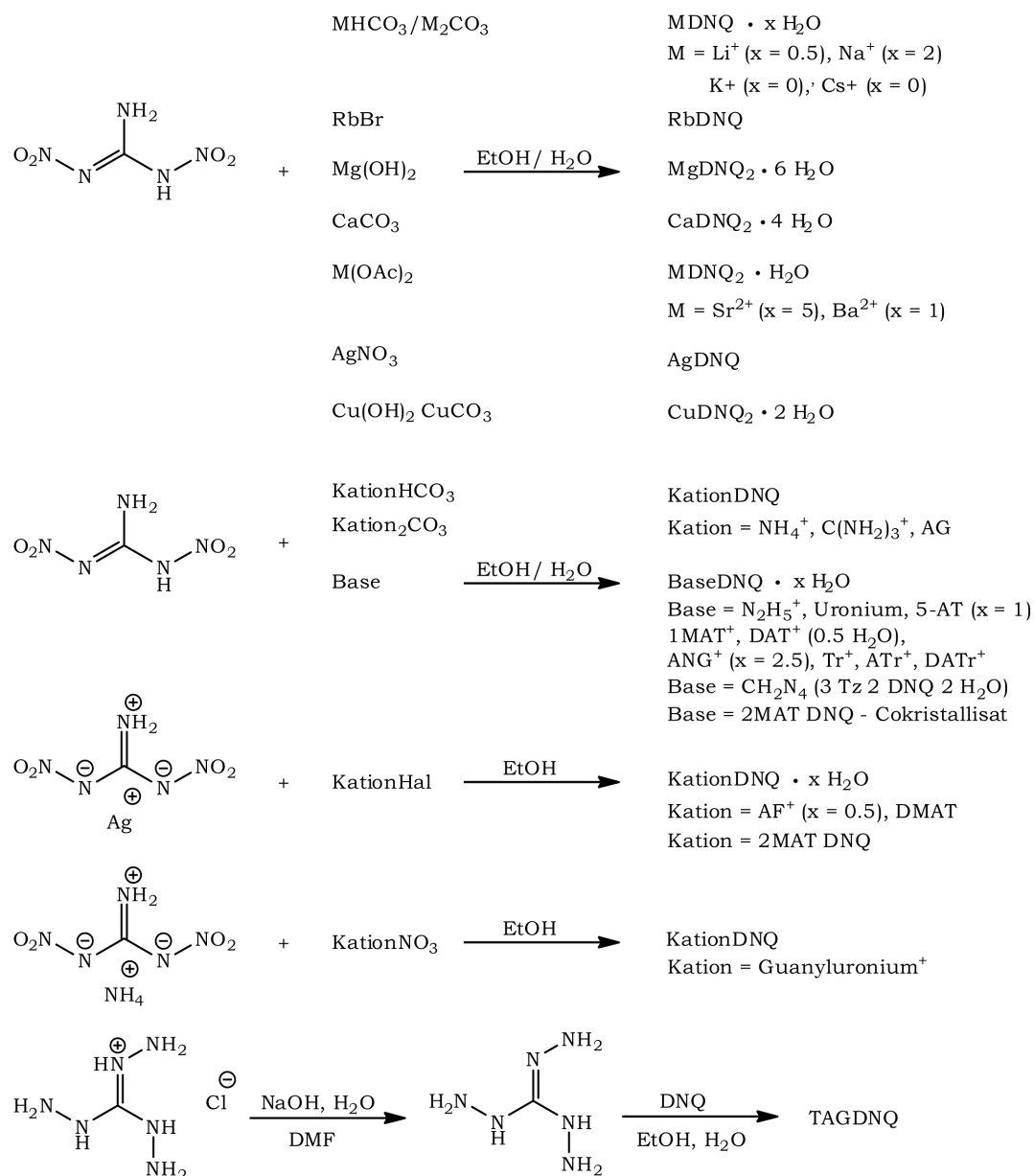
## 1. Einleitung

Auf der Suche nach neuen sekundären Explosivstoffen ist die wirtschaftliche Rentabilität ein entscheidender Faktor. Günstige Ausgangsmaterialien wie Hexamin, Harnstoff oder Guanidin werden in möglichst wenig synthetischen Schritten durch Einführung von Nitrogruppen zu energetischen Substanzen. Durch die Ergebnisse der Forschungsarbeiten von ASTRAT'YEV et al. konnte gezeigt werden, dass die Nitrierung von Guanidin, nicht wie angenommen Nitroguanidin als Endprodukt liefert, sondern das bis dahin unbekannte primäre Nitramin N,N'-Dinitroguanidin<sup>[1]</sup>. Bezüglich seiner energetischen Eigenschaften ist diese Substanz als potentieller Ersatzstoff für RDX untersucht und diskutiert worden<sup>[2]</sup>, was sich in der hohen Materialdichte von  $1.884 \text{ gcm}^{-3}$  (experimentelle Kristalldichte nach VASILIEV et al.<sup>[3]</sup>) und einer Sauerstoffbilanz von +5.4 Prozent begründet. Die kristallographische Charakterisierung von N,N'-Dinitroguanidin<sup>[3]</sup> zeigt unterschiedliche Nitroumgebungen für die kondensierte Phase, während in Lösung eine Unterscheidung aufgrund der schnelle prototropen Tautomerisierung unmöglich ist<sup>[4]</sup>. Die hohe Acidität des primären Nitramins ( $\text{pK}_a = 1.11$ <sup>[1]</sup>, bzw.  $\text{pK}_a = 0.95$ <sup>[5]</sup>) ermöglicht die Darstellung einfacher stickstoffreicher Salze sowie alkylierter Derivate<sup>[6]</sup>, welche selbst auch hervorragende energetische Eigenschaften aufweisen. Die thermische Zersetzung von primären Nitraminen im kondensierten Zustand verläuft, aufgrund ihrer hohen Acidität, nach einem ionischen Autoprotolysemechanismus<sup>[7]</sup> unter C–N-Bindungsbruch, wobei die Zersetzungstemperatur in Zusammenhang mit der Acidität des betrachteten Systems steht<sup>[8]</sup>. Durch die starke elektronenziehende Wirkung beider Nitrofunktionen, ist die Acidität im Vergleich zu Nitroguanidin ( $\text{pK}_a = 13.6$ ) drastisch erhöht, was sich aber nur begrenzt auf die thermische Stabilität des Systems auswirkt. Die Ursache hierfür liegt in der stabilisierenden Konjugation über das gesamte Molekül. Entfällt diese Konjugation wie bei N,N'-Dinitroharnstoff ( $\text{pK}_{a1} = 0.13$ ,  $\text{pK}_{a2} = 4.87$ <sup>[9]</sup>) tritt die thermische Zersetzung bereits ab  $100^\circ\text{C}$  auf<sup>[10]</sup>, verglichen hierzu zersetzt sich N,N'-Dinitroguanidin erst ab  $168\text{--}169^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>. Auch die chemische Stabilität gegenüber Nucleophilen ist bei beiden Systemen unterschiedlich. Während N,N'-Dinitroharnstoff selbst bei Raumtemperatur, wenn Spuren von Säure vorhanden sind, nicht lagerbar ist<sup>[11]</sup>, zeigt N,N'-Dinitroguanidin aufgrund der elektronenschiebenden Aminfunktion eine deutlich höhere Stabilität. Dennoch sind nucleophile Substitutionen des Amins, aber auch der Nitraminfunktion, neben der irreversiblen Denitrierung mögliche Zersetzungsreaktionen, welche im wässrigen Milieu in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Stärke des Nucleophils auftreten<sup>[1]</sup>. Die energetischen Leistungseigenschaften der N,N'-Dinitroguanidin-Systeme sind maßgeblich durch die vorhandenen Wechselwirkungen zwischen Amin und Nitrogruppen bestimmt. Durch die Einführung der Aminfunktionalität und dadurch eines basischen Zentrums im Molekül, sind eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen intra- als auch intermolekularer Natur möglich, welche die Materialdichte und damit die energetischen Eigenschaften positiv beeinflussen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Für die Darstellung der Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins wurde das entsprechende Metallsalz in wässriger Lösung zu einer Lösung von N,N'-Dinitroguanidin in warmen Ethanol gegeben. Das Einhalten dieser Reihenfolge ist für die Reinheit der Substanzen essentiell, da N,N'-Dinitroguanidin im alkalischen Milieu zu Dinitroharnstoff hydrolysiert<sup>[1]</sup>.

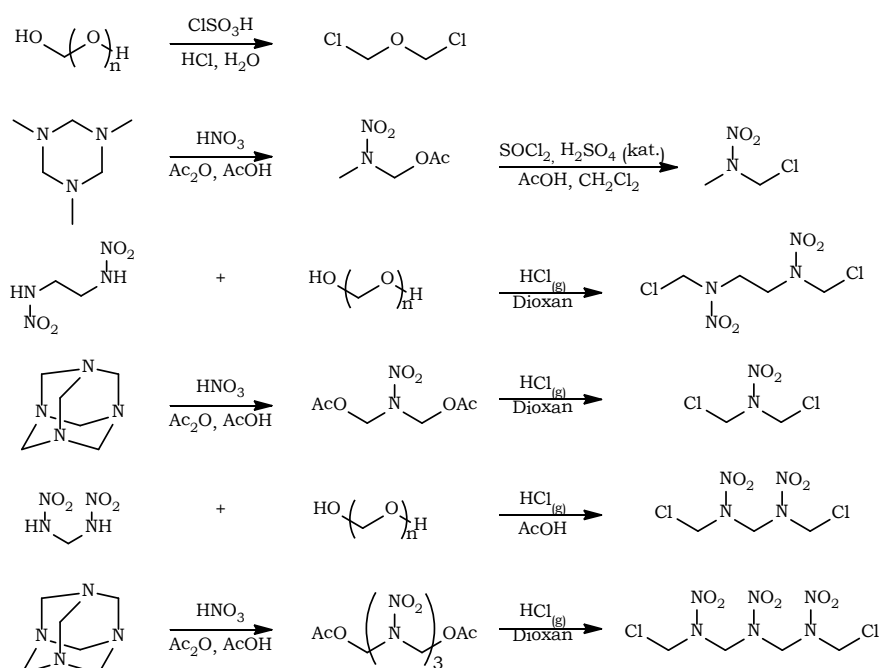


**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung der Salze von N,N'-Dinitroguanidin.

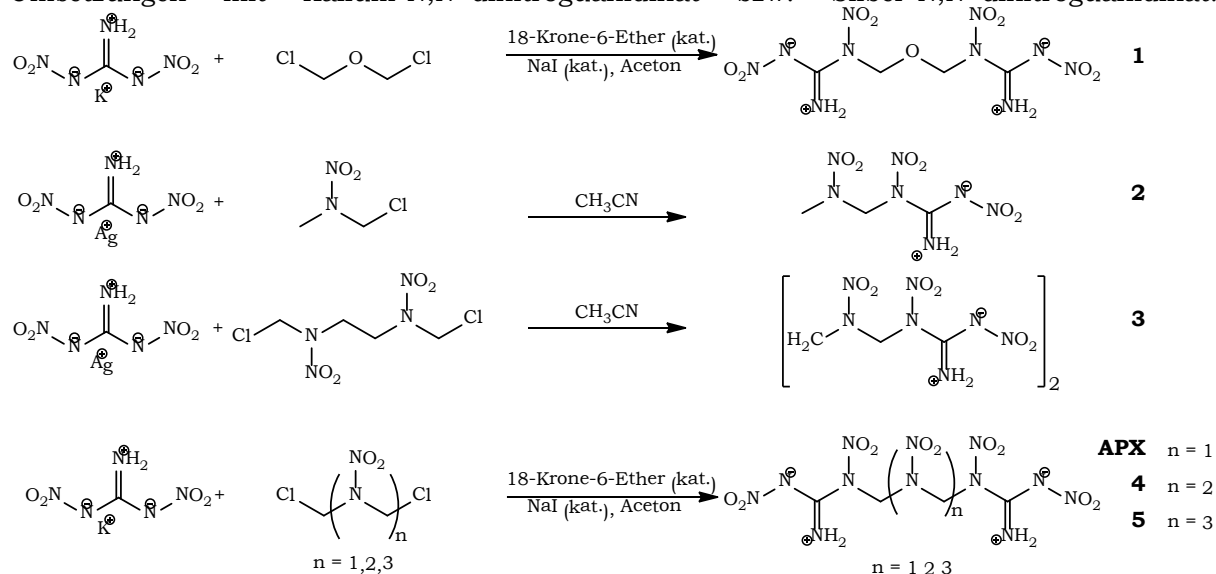
Für die stickstoffreichen Salze des N,N'-Dinitroguanidins ist die Synthese aus der freien Base, aus Carbonaten, bzw. Hydrogencarbonaten, sowie durch Metathesereaktion, wie in Abbildung 1 gezeigt, möglich.. Letzteres bietet den Vorteil, dass die Konzentration von freier



Base in Lösung herabgesetzt wird, Nebenreaktionen, wie die nucleophile Substitution der Nitraminfunktion minimiert sind und die Ausbeute somit erhöht werden kann. Die Stabilität stickstoffreicher Dinitroguanidin-Salze in wässriger Lösung ist abhängig von der Nucleophilie der korrespondierenden freien Base des Kations. Dies zeigt sich am deutlichsten bei sämtlichen Kationen, welche eine Hydrazineinheit aufweisen und hierdurch in Lösung, aber auch in Substanz bei Raumtemperatur verhältnismäßig schnell zersetzt werden. Durch Umsetzen der Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins mit aktivierten Elektrophilen, welche in  $\beta$ -Position freie Elektronenpaare aufweisen, konnten die alkylierten Dinitroguanidin-Derivate **1-5**, sowie **APX** synthetisiert und charakterisiert werden. Die Synthese der Elektrophile ist in Abbildung 2, die Synthese von **1-5** und **APX** ist in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 2:** Reaktionsschemata zur Darstellung der Elektrophile für nachfolgende Umsetzungen mit Kalium-N,N'-dinitroguanidinat bzw. Silber-N,N'-dinitroguanidinat.

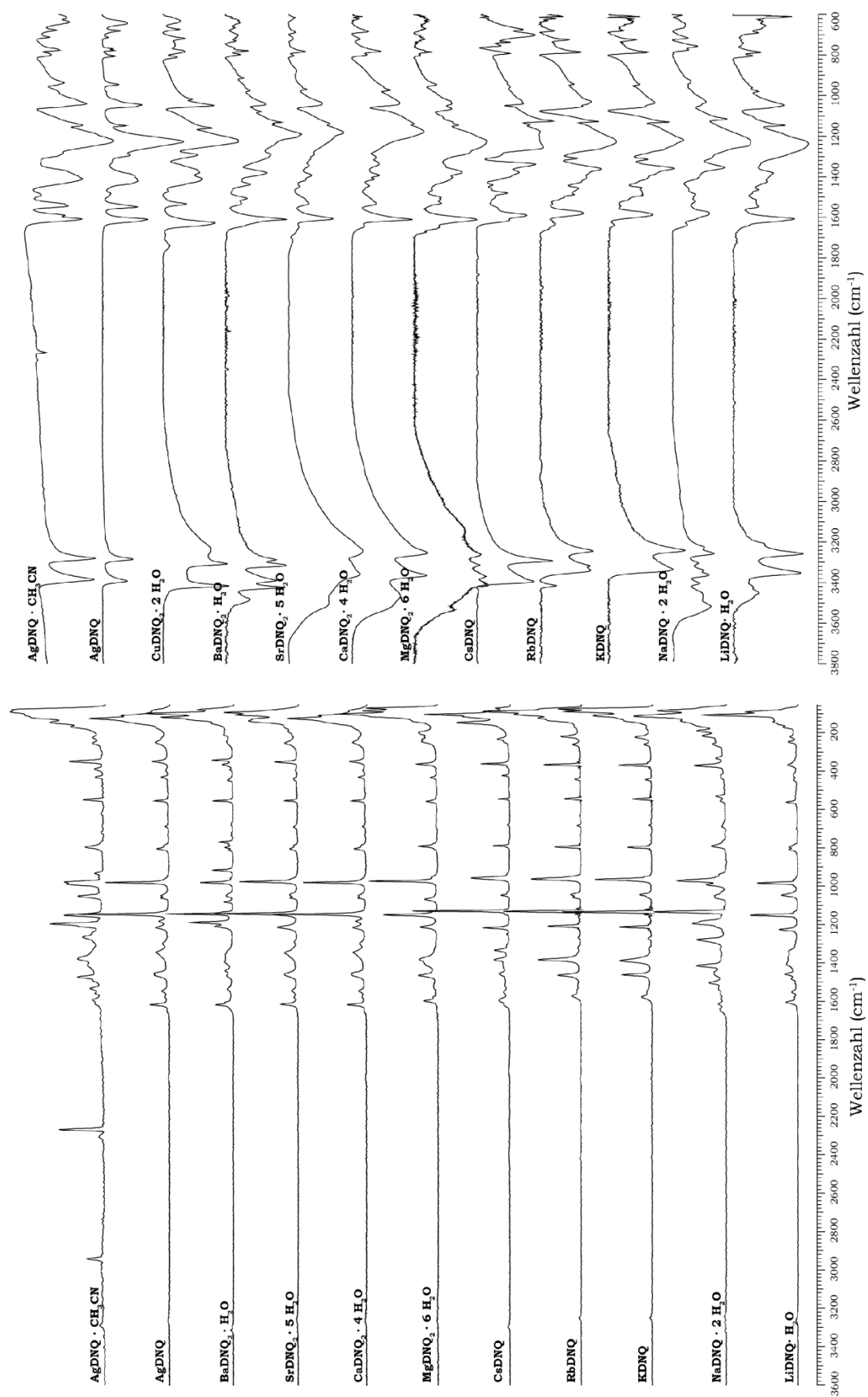


**Abbildung 3:** Reaktionsschemata zur Darstellung von **1-5**, sowie **APX**.

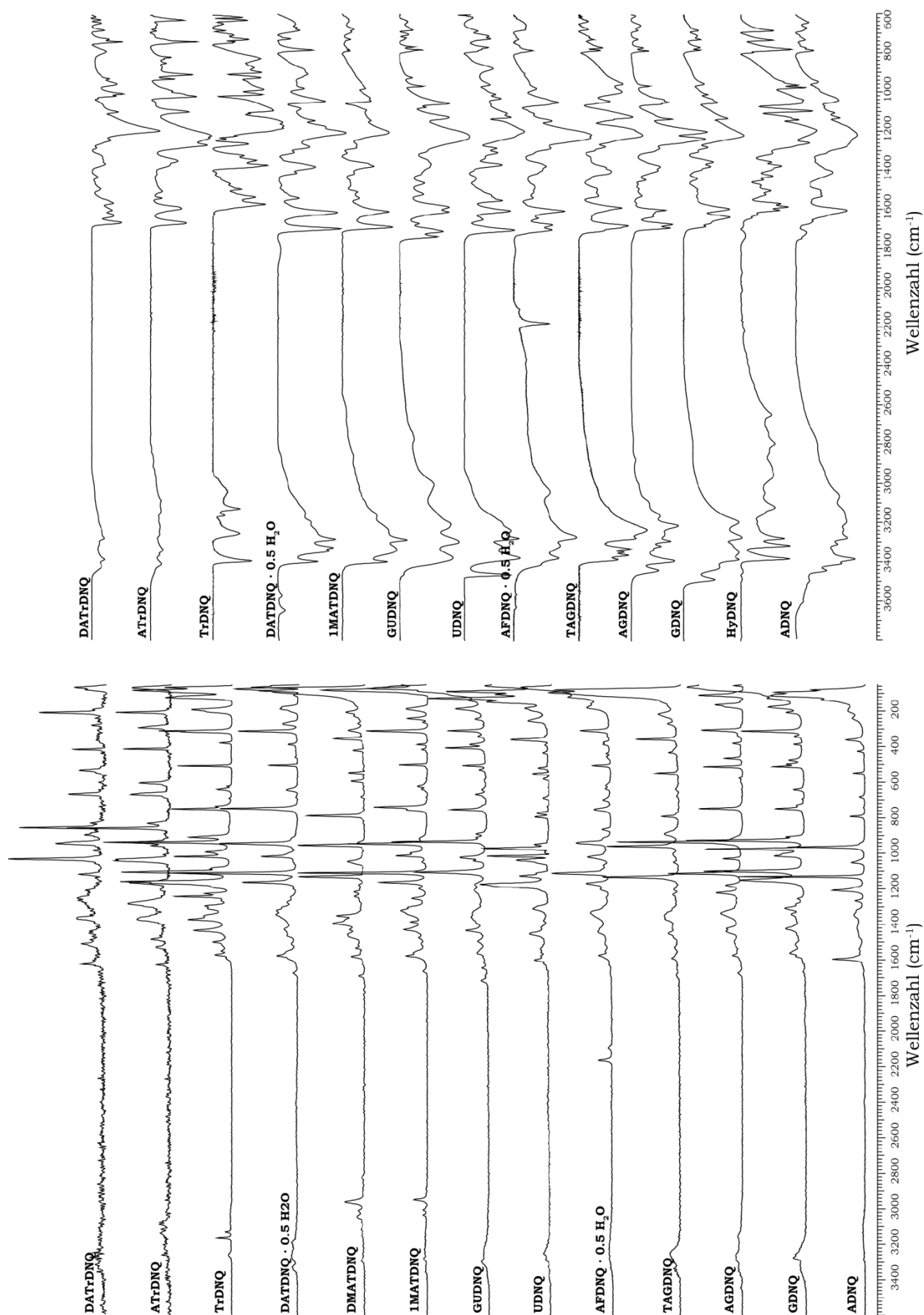
Um Deformylierungsreaktionen, und damit Ausbeuteverluste zu reduzieren, wurden als nucleophile Reagenzien die wasserfreien Dinitroguanidin-Salze des Kaliums und Silbers eingesetzt. Der schlechten Löslichkeit von Kalium-N,N'-dinitroguanidin in gängigen organischen Lösemitteln wie Aceton oder Acetonitril wird durch die katalytische Verwendung von 18-Krone-6-Ether entgegengewirkt. Zur Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch katalytischen Einsatz von Natriumiodid das Elektrophil transholgeniert. Im Falle von Kalium-N,N'-dinitroguanidin wurden nicht optimierte 55–63 Prozent Ausbeute in den Alkylierungsreaktionen für **1–5** erhalten, im Falle von **APX** betrug die optimierte Ausbeute 85 Prozent. Bei Verwendung von Silber-N,N'-dinitroguanidin ist die Umsetzung quantitativ.

### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

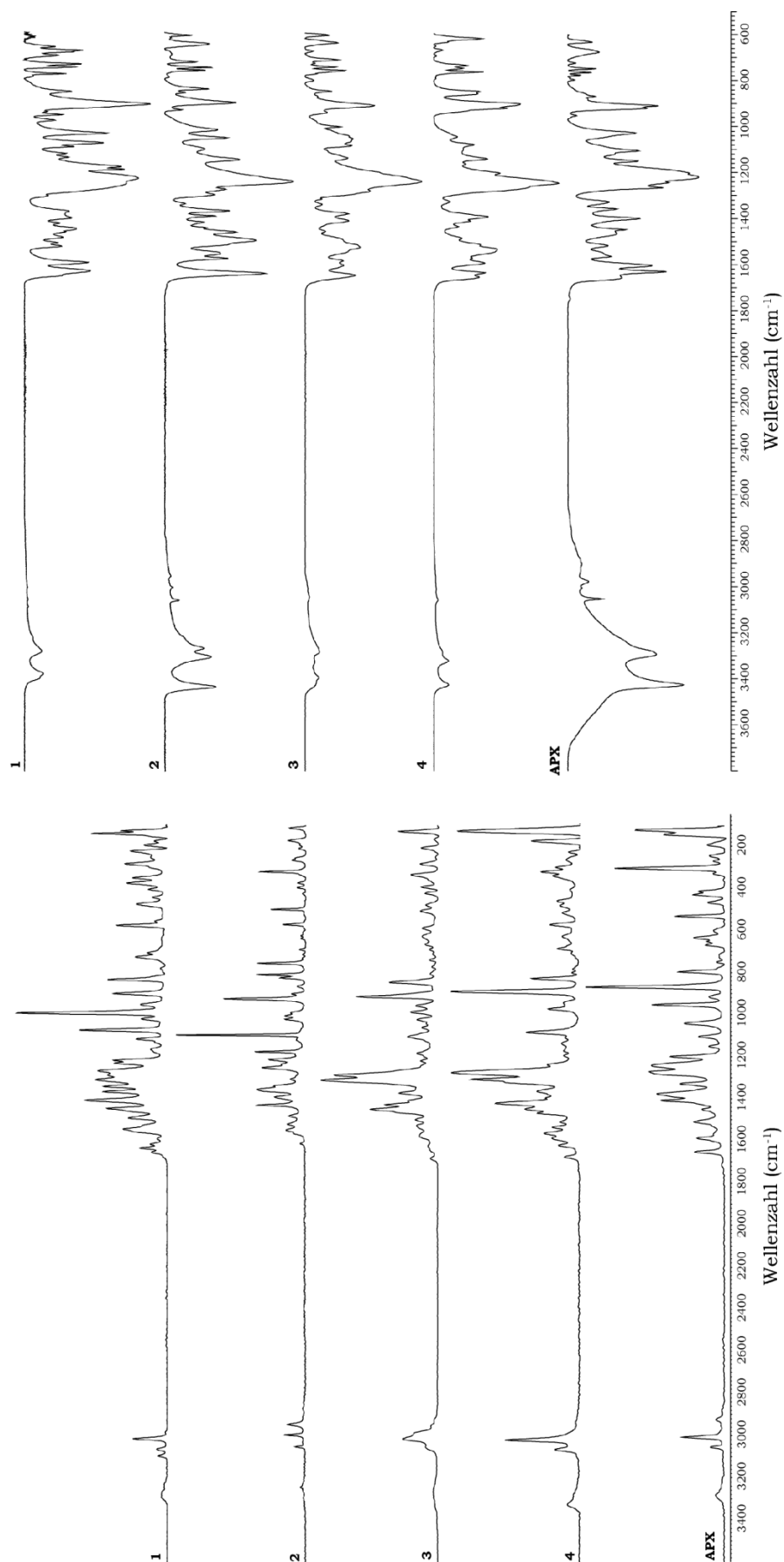
Infrarot-Spektroskopie durch Messung in Substanz an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie über RAMAN-Spektroskopie durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW). Die N-H-Valenzschwingungen des N,N'-Dinitroguanidin Anions zeigen sich in Form zweier Absorptionsbanden zwischen 3400–3250 cm<sup>-1</sup> und sind in den IR-Schwingungsspektren deutlich zu erkennen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt zu einer Verbreiterung der O-H- und N-H-Valenzschwingungen, wie bei dem Extremfall [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][DNQ]<sub>2</sub> ersichtlich ist. Die C=NH<sub>2</sub> Valenzschwingung zeigt sich als schwache Absorptionsbande zwischen 1685–1630 cm<sup>-1</sup>. In direkter Nachbarschaft befindet sich die asymmetrische NO<sub>2</sub>-Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  als intensive Absorptionsbande im Bereich von 1627–1580 cm<sup>-1</sup>. Speziell die symmetrische NO<sub>2</sub>-Streckschwingung  $\nu_s(\text{NO}_2)$  tritt in allen IR-Schwingungsspektren als breite Absorption zwischen 1240–1180 cm<sup>-1</sup> auf. Diese Verbreiterung lässt sich einerseits als Folge der Delokalisation der Nitraminfunktion begründen, aber auch die ausgebildeten Wechselwirkungen der Nitrofunktion sind als Ursache hierfür zu berücksichtigen. Gleiches gilt für die N–N-Streckschwingung, welche als Absorptionsbande zwischen 1050–1037 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung tritt. Im Falle der alkylierten Dinitroguanidin-Derivate treten die C–H-Valenzschwingungen als RAMAN-intensive Banden im Bereich zwischen 3086–2953 cm<sup>-1</sup> zum Vorschein. Obgleich sämtliche zuvor diskutierten Schwingungsbanden der betrachteten Verbindungen in den erwarteten Bereichen gefunden werden können, gestaltet sich eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Komplexität der Systeme als recht schwierig. Eine Auswahl der diskutierten Schwingungsspektren ist in Abbildung 4 (Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins), Abbildung 5 (stickstoffreiche Salze des N,N'-Dinitroguanidins) und Abbildung 6 (kovalente Derivate des N,N'-Dinitroguanidins) wiedergegeben.



**Abbildung 4:** IR-Spektren der N,N'-Dinitroguanidin Metallsalze (oben), RAMAN-Spektren der N,N'-Dinitroguanidin Metallsalze (unten).



**Abbildung 5:** IR-Spektren der stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidin Salze (oben), RAMAN-Spektren der stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidin Salze (unten).



**Abbildung 6:** Schwingungsspektren der kovalenten N,N'-Dinitroguanidin-Derivate, IR-Spektren (oben), RAMAN-Spektren (unten).

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Die kernmagnetischen Resonanzuntersuchungen an den N,N'-Dinitroguanidin-Derivaten **1–5**, sowie **APX** wurden in  $D_6$ -Aceton an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* durchgeführt. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu TMS ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), sowie Nitromethan ( $^{14}\text{N}$ ) angegeben. Die chemischen Verschiebungen ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) offenkettiger, sowie cyclischer Methylennitramine wurden von FANG et al. untersucht<sup>[12]</sup>. Der für Methylenbrücken der Art  $-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)-$  angegebene Resonanzbereich von 6.10–5.90 ppm entspricht den im Experiment gefundenen Resonanzen von 6.22 ppm bzw. 6.21 ppm unter Berücksichtigung des Einflusses des Lösemittels auf die chemische Verschiebung. Die Einführung elektronenschiebender Gruppen, wie einer Ether-Funktionalität in **1**, einer Methylgruppe in **2**, oder einer Methylfunktion in **3**, führt zu einer Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzen. In den  $^{13}\text{C}$ -Spektren werden für Methylenbrücken der Art  $-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)-$  chemische Verschiebungen von 64.3–64.9 ppm gefunden. Die Resonanz des quartären Kohlenstoffs im N,N'-Dinitroguanidin tritt bei 156.4–156.8 ppm auf. Aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung von **4**, **5** und **APX**, ist im  $^{14}\text{N}$ -Experiment von **5** die Resonanz einer Nitrogruppe nicht aufgelöst. Versuche über  $^{15}\text{N}$ -Untersuchungen die chemische Verschiebung der Nitrogruppen zu klären, schlugen aufgrund der geringen Löslichkeit von **5** in organischen Lösemitteln wie  $D_6$ -Aceton bzw.  $D_6$ -DMSO fehl. Während die Aminstickstoffe sämtlicher Nitramine nicht zu beobachten sind, erscheint die  $\text{NH}_2$ -Funktion des N,N'-Dinitroguanidins aufgrund der stark elektronenziehenden Nitrogruppen als breite Resonanz bei ca. –272 ppm. Die terminale Nitrofunktion der Nitroguanyleinheit wurde in Übereinstimmung mit den Werten von ASTACHOV et al. bei –17 ppm gefunden<sup>[4]</sup>. Die chemischen Verschiebungen sämtlicher diskutierter Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** NMR-Verschiebungen der DNQ-Derivate **1–5** und **APX** in ppm relativ zu TMS

	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$			$^{14}\text{N}$		
<b>1</b>	9.52	5.76		156.4	78.4		–17	–42	–274
<b>2</b>	9.53	5.96	3.56	156.8	65.6	39.0	–17	–30	–40
<b>3</b>	9.53	6.02	4.43	156.7	65.5	49.7	–17	–32	–40
<b>4</b>	9.48	6.21	6.11	156.5	64.6	64.3	–17	–34	–41
<b>5</b>	9.48	6.21	6.11	156.5	64.9	64.3	–17	–34	–41
<b>APX</b>	9.47	6.22		156.9	64.5		–17	–35	–41

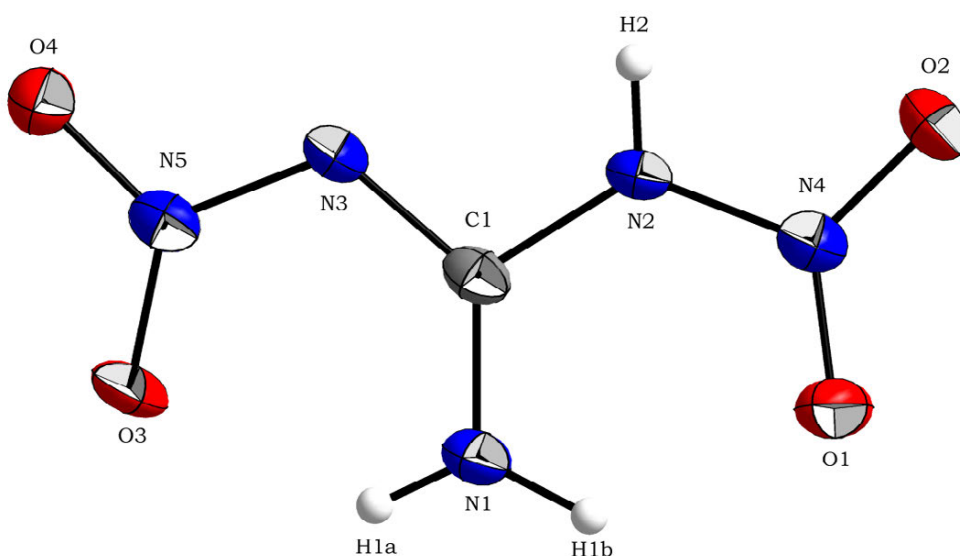
## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 N,N'-Dinitroguanidin (DNQ)

Durch Umkristallisation aus heißem Ethanol konnten für N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**) für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden (siehe Abbildung 7). Die von VASILIEV et al. veröffentlichte Molekülstruktur von **DNQ** wurde bei 293(2) K bestimmt<sup>[3]</sup>, wobei durch die hohen Standardabweichungen Aussagen über mögliche intermolekulare Wechselwirkungen nur bedingt möglich sind. Im Zuge unserer Untersuchungen wurde die Molekülstruktur bei 200(2) K mit einer Kristalldichte von 1.903 g cm<sup>-3</sup> bestimmt, wodurch exaktere Aussagen über intermolekulare Wechselwirkungen gemacht werden können. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle 18 zu finden.

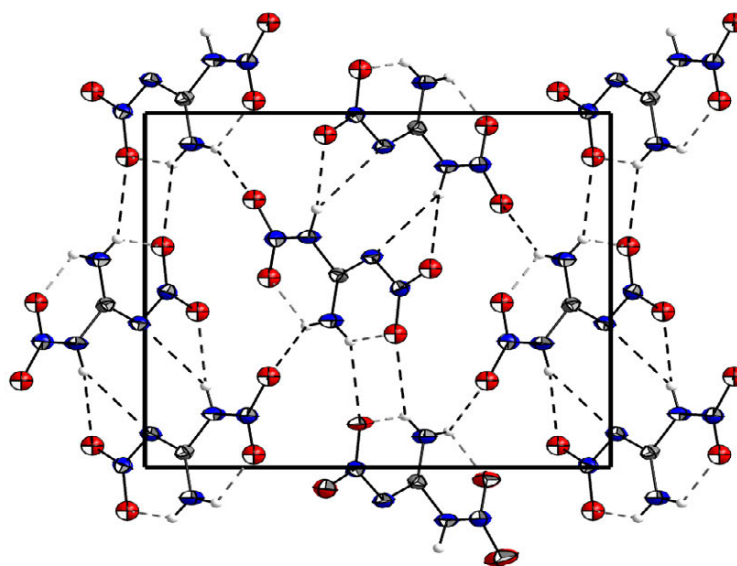


**Abbildung 7:** Kristalle von N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**).



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.311(2), C1–N2 1.379(2), C1–N3 1.343(2), N2–N4 1.370(2), N3–N5 1.350(2), N4–O1 1.222(2), N4–O2 1.217(2), N5–O3 1.243(2), N5–O4 1.241(2), N1–H1A 0.81(3), N1–H1B 0.92(2), N2–H2 0.81(3).

Die Struktur von N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**) entspricht der bereits publizierten Struktur von VASILIEV<sup>[3]</sup>. Die unterschiedliche Umgebung der Stickstoffe N1, N2 und N3 beeinflusst die C–N-Bindungslängen. Aufgrund der starken elektronenziehenden Wirkung beider Nitrofunktionen wird die formale Einfachbindung zum Amin mit einer kürzeren Bindungslänge (1.311(2) Å) als die formale Doppelbindung zur Nitrimumfunktion (1.343(2) Å) gefunden. Die Bindungslänge zur primären Nitraminfunktion wurde mit 1.379(2) Å bestimmt und verdeutlicht so die Konjugation über die planare Guanidineinheit. Die N–C–N-Bindungswinkel betragen zwischen Amin- und primärer Nitraminfunktion  $\angle(\text{N1C1N2}) = 121.5(2)^\circ$ , sowie zwischen Amin- und Nitrimumfunktion  $\angle(\text{N1C1N3}) = 130.6(2)^\circ$  und sind somit deutlich vergrößert gegenüber dem Bindungswinkel zwischen Nitrimum und primären Nitramin mit einem Wert von  $107.9(2)^\circ$ . Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen drehen die Nitrogruppen aus der zentralen Guanidinebene mit  $7.3(1)^\circ$  bzw.  $9.0(1)^\circ$  heraus. Die stabilisierenden intramolekularen Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von sechsgliedrigen Ringstrukturen und sind ein Charakteristikum sämtlicher diskutierter Dinitroguanidin-Verbindungen. Zusätzlich existieren intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, wobei hier die Interaktion zwischen der N–H-Funktion des primären Nitramins mit Nitrofunktionen als strukturbestimmend aufzuführen ist. Weitere Wechselwirkungen zwischen den Aminprotonen und Nitrofunktionen führen zu unendlichen verdrehten Strängen, welche miteinander interagieren. Die gefundenen H···A Kontaktabsstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Folge der niedrigeren Messtemperatur minimal verlängert, verglichen mit der publizierten Strukturanalyse nach VASILIEV<sup>[3]</sup>. Die zu diskutierenden Wechselwirkungen zeigen die gleichen Standardabweichungen, weshalb die aufgezeigten Wasserstoffbrückenbindungen als mögliche Interaktionen klassifiziert werden.



**Abbildung 9:** Kristallstruktur von N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**) entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

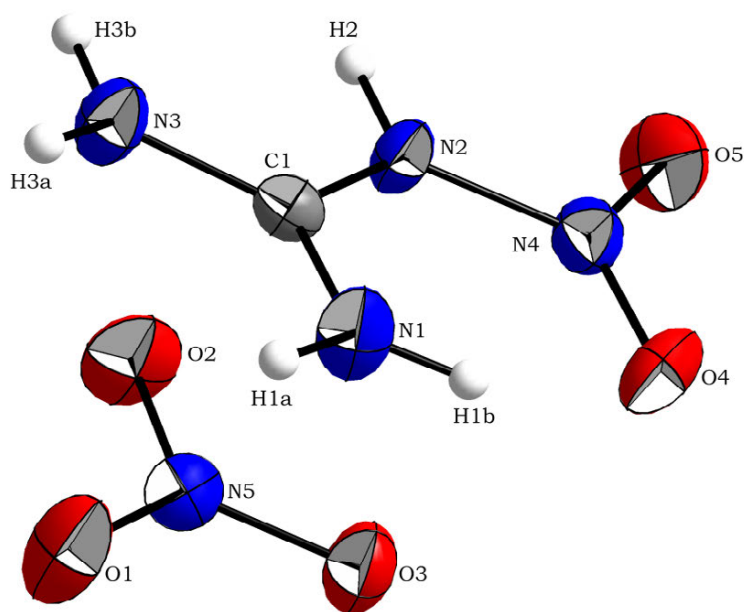


**Tabelle 2:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)	
N1-H1b...O1	0.923 Å	1.972 Å	2.655 Å	129.39°	-0.748 Å	intra
N1-H1a...O3	0.813 Å	2.020 Å	2.609 Å	128.96°	-0.700 Å	intra
N2-H2...O4	0.808 Å	2.104 Å	2.906 Å	172.21°	-0.616 Å	inter
N1-H1b...O2	0.923 Å	2.374 Å	3.213 Å	151.32°	-0.346 Å	inter
N1-H1a...O3	0.813 Å	2.394 Å	2.905 Å	121.72°	-0.326 Å	inter
N2-H2...N3	0.808 Å	2.573 Å	3.151 Å	129.65°	-0.177 Å	inter

### 2.2.2 Nitroguanidiniumnitrat (**HMNQ · NO<sub>3</sub>**)

Bei dem Versuch, Mononitroguanidin in rauchender Salpetersäure zu lösen und diese Lösung mit Wasser zu verdünnen, konnten geeignete Einkristalle von Nitroguanidiniumnitrat (**HMNQ · NO<sub>3</sub>**) für eine röntgenographische Analyse gewonnen werden. **HMNQ · NO<sub>3</sub>** kristallisiert mit monokliner Symmetrie in der Raumgruppe *P2(1)/c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.819 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die erhaltene Molekülstruktur (siehe Abbildung 10) entspricht in sämtlichen geometrischen Aspekten der von PACE et al. bei Raumtemperatur durchgeführten Messung<sup>[13]</sup>.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von Nitroguanidiniumnitrat (**HMNQ · NO<sub>3</sub>**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1-N2 1.380(2), C1-N3 1.306(2), C1-N1 1.305(2), N2-N4 1.375(2), N4-O4 1.219(2), N4-O5 1.214(2), N5-O1 1.237(2), N5-O2 1.237(2), N5-O3 1.265(2).

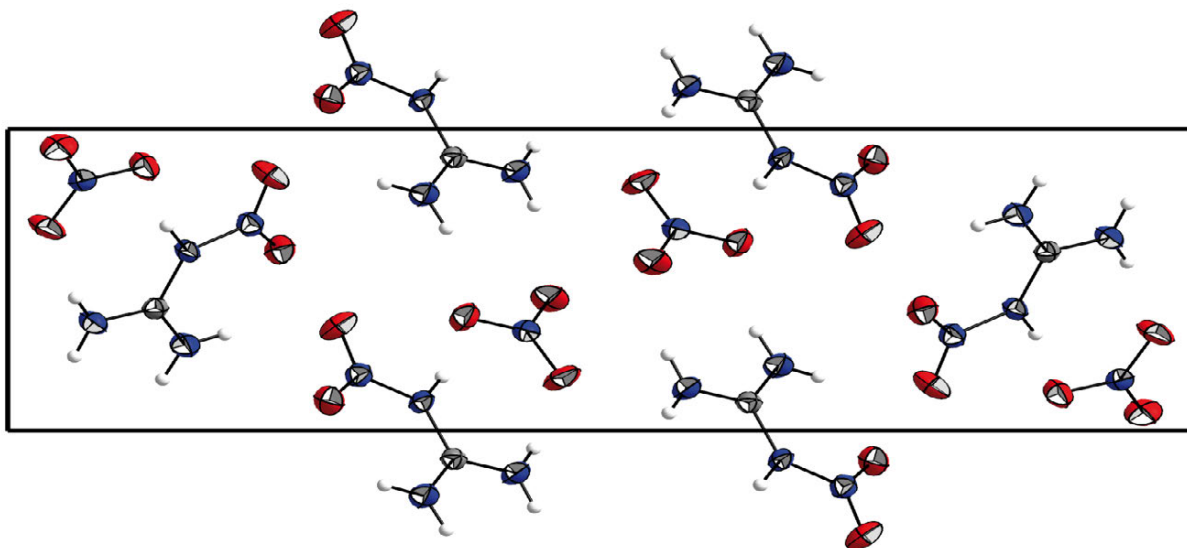
Da Nitroguanidiniumnitrat formal als Wasseraddukt des N,N'-Dinitroguanidins betrachtet werden kann, ist ein Vergleich der Bindungsparameter naheliegend. Die C-N-, als auch N-N-Bindungslängen sind unter Berücksichtigung der Standardabweichungen mit denen des N,N'-Dinitroguanidins annähernd identisch. Dies ist eine Konsequenz der kationischen Ladung innerhalb des Nitroguanidinium-Kations sein, da der Elektronen zug durch das Fehlen der zweiten Nitrogruppe deutlich verringert ist. Das Nitroguanidinium-Kation ist

bzgl. der Guanidineinheit planar, lediglich die Nitrofunktion ist um  $7.0(1)^\circ$  aus der Ebene gedreht. Die im N,N'-Dinitroguanidin diskutierten intramolekularen sechsgliedrigen Ringe finden sich bei **HMNQ · NO<sub>3</sub>** wiederum und wurden mit einem Bindungswinkel von  $130.0(18)^\circ$  und  $2.038(20)$  Å bestimmt. Die N–C–N-Bindungswinkel um den zentralen Guanidin-Kohlenstoff betragen für  $\angle(N1C1N2)$   $122.4(1)^\circ$ , für  $\angle(N1C1N3)$   $122.7(2)^\circ$  und sind somit gegenüber  $\angle(N2C1N3)$  mit  $114.9(1)^\circ$  deutlich vergrößert.

**Tabelle 3:** Wasserstoffbrückenbindungen in **HMNQ · NO<sub>3</sub>**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$
N1–H1b···O4	0.815 Å	2.038 Å	2.636 Å	$130.01^\circ$	–0.682 Å intra
N2–H2···O3	0.921 Å	1.862 Å	2.769 Å	$168.14^\circ$	–0.858 Å inter
N3–H3b···O1 <sup>a</sup>	0.877 Å	2.007 Å	2.871 Å	$167.96^\circ$	–0.713 Å inter
N3–H3b···O1 <sup>b</sup>	0.877 Å	2.459 Å	2.999 Å	$120.30^\circ$	–0.261 Å inter
N1–H1a···O3 <sup>c</sup>	0.843 Å	2.217 Å	2.999 Å	$154.52^\circ$	–0.503 Å inter
N1–H1a···O2 <sup>c</sup>	0.843 Å	2.381 Å	3.135 Å	$149.21^\circ$	–0.339 Å inter
N3–H3a···O2 <sup>c</sup>	0.803 Å	2.316 Å	3.059 Å	$154.37^\circ$	–0.404 Å inter
N3–H3a···O2 <sup>b</sup>	0.803 Å	2.553 Å	3.160 Å	$133.55^\circ$	–0.167 Å inter
N1–H1b···O4	0.815 Å	2.462 Å	3.044 Å	$129.22^\circ$	–0.258 Å inter
N2–H2···O1	0.921 Å	2.598 Å	3.330 Å	$136.84^\circ$	–0.122 Å inter

Symmetrie Operation: [a]  $[-1+x, y, z]$ , [b]  $[1-x, -y, 1-z]$ , [c]  $[x, -1+y, z]$ .



**Abbildung 11:** Kristallstruktur von Mononitroguanidiniumnitrat (**HMNQ · NO<sub>3</sub>**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

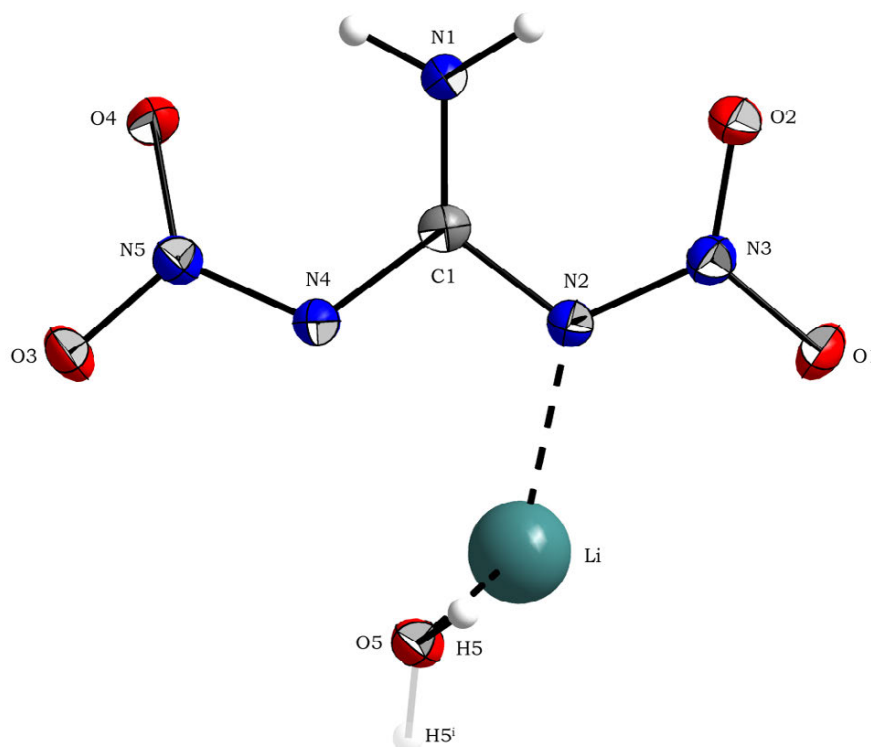
**Tabelle 4:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **DNQ** und **HMNQ · NO<sub>3</sub>**

Verbindung	<b>DNQ</b>	<b>HMNQ · NO<sub>3</sub></b>
Summenformel	CH <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	149.09	167.10
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)2(1)2(1)	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.0548(4)	4.5565(5)
<i>b</i> [Å]	9.6455(7)	6.3675(6)
<i>c</i> [Å]	10.6725(8)	21.078(3)
$\beta$ [°]	90	93.773(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	520.35(7)	610.24(12)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.903	1.819
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.186	0.180
<i>F</i> (000)	304	344
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	200(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.23–25.98	4.32–25.99
Index area	$-6 \leq h \leq 6$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$	$-5 \leq h \leq 3$ $-7 \leq k \leq 4$ $-25 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	5212	2189
Unabhängige Reflexe	1022	1197
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	894	754
Parameter/ Beschränkungen	103/0	120/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0334/0.0285	0.0585/0.0307
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0684/0.0670	0.0590/0.0555
GooF	1.005	0.817
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.19 / -0.124	+0.15 / -0.21
Messkürzel/CCD	ex393 / –	ex378 / –

### 2.2.3 Metallsalze von N,N'-Dinitroguanidin

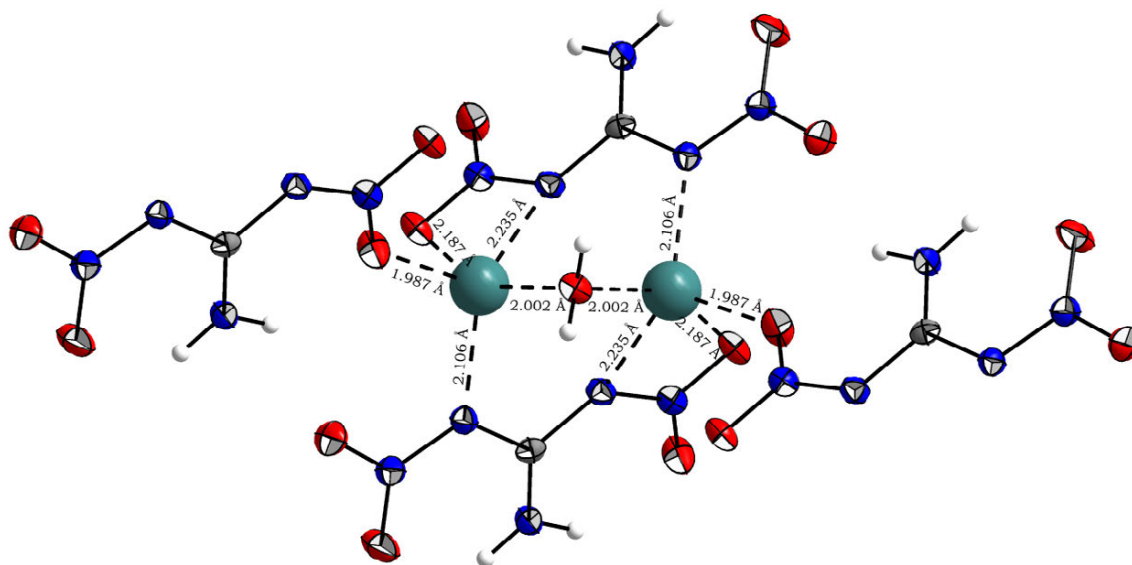
#### 2.2.3.1 Lithium-N,N'-dinitroguanidinat Hemihydrat ( $\text{LiDNQ} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ )

Geeignete Kristalle für die röntgenographische Untersuchung von  $\text{LiDNQ} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  konnten durch Umkristallisation aus einer heißen Ethanol-Wasser-Mischung erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12, die koordinative Umgebung des Lithiums in Abbildung 13 dargestellt.  $\text{LiDNQ} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert mit monokliner Symmetrie in der Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die Dichte mit  $1.877 \text{ g cm}^{-3}$  bei einer Messtemperatur von  $200(2) \text{ K}$  bestimmt wurde.



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von Lithium-N,N'-dinitroguanidinat Hemihydrat ( $\text{LiDNQ} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben; Symmetrie Operation [i]  $[1-x, y, 0.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{\AA}$ : Li-O5 2.002(1), Li-N2 2.106(1), C1-N1 1.311(1), C1-N2 1.367(1), C1-N4 1.376(1), N2-N3 1.346(1), N4-N5 1.326(1), N3-O1 1.239(1), N3-O2 1.238(1), N5-O3 1.248(1), N5-O4 1.245(1).

Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions ist bzgl. der zentralen Guanidineinheit mit einer Summe der Bindungswinkel von  $360^\circ$  planar, wobei  $\angle(\text{N2C1N4})$  mit  $106.9(1)^\circ$  gegenüber den anderen N-C-N-Bindungswinkeln ( $126.1(1)^\circ$  bzw.  $127.0(1)^\circ$ ) deutlich verringert ist. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppen wird die C1-N1-Bindung mit  $1.311(1) \text{ \AA}$  gegenüber den anderen C-N-Bindungslängen ( $1.367(1) \text{ \AA}$  bzw.  $1.376(1) \text{ \AA}$ ) signifikant verkürzt. Die N-N-Bindungslängen betragen  $1.326(1) \text{ \AA}$  bzw.  $1.346(1) \text{ \AA}$  und sind somit gegenüber einer N-N-Einfachbindung deutlich verkürzt, was eine Konsequenz der Konjugation über die Nitrogruppe ist.

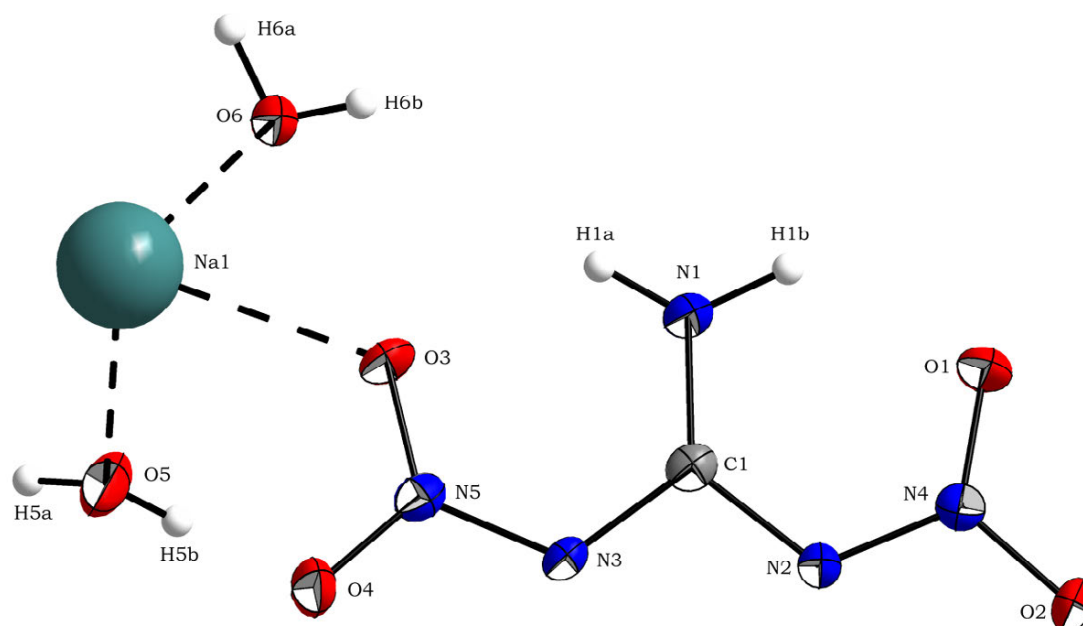


**Abbildung 13:** Koordinative Umgebung des Lithium-Kations in **LiDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O**.

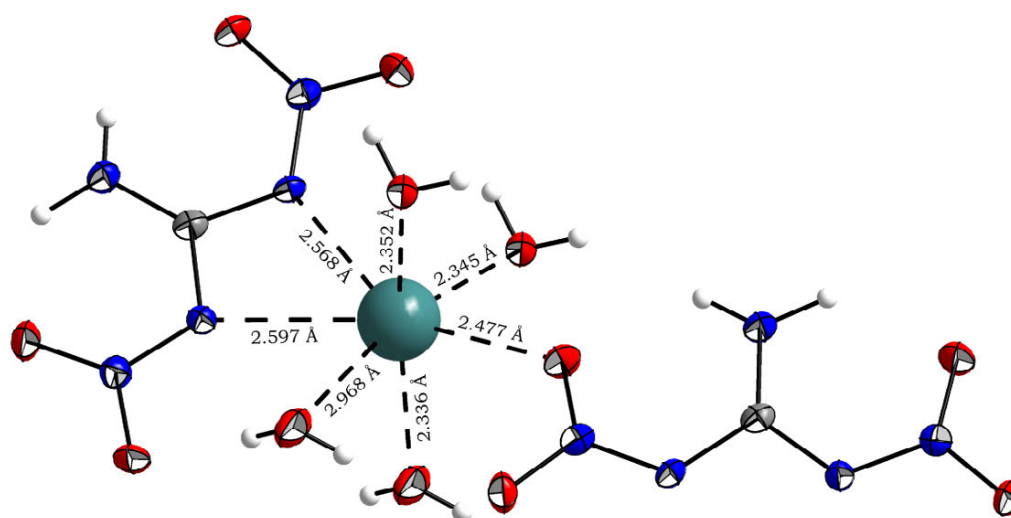
Zwischen Amin- und Nitrofunktionalität bilden sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche zu sechsgliedrigen Ringsystemen führen und ein Charakteristikum sämtlicher diskutierter Dinitroguanidinsysteme sind. Die Abstände hierfür wurden mit 1.932(1) Å bzw. 1.973(1) Å und Bindungswinkel von 128.4(1)° bzw. 125.6(1)° bestimmt. Die Abweichung der Nitrogruppe aus der Planarität der zentralen Guanidineinheit beträgt für beide Nitrogruppen 9.4(1)° und ist eine Konsequenz der Koordination an das Metallzentrum. Bei einer pseudo-tetraedrischen Koordination um das Lithium-Kation betragen die Sauerstoffkontakte zum Dinitroguanidinat 1.987(1) Å bzw. 2.187(1) Å, während der Abstand zum Wasser mit 2.002(1) Å bestimmt wurde. Die Lithium-Stickstoff-Kontakte sind mit 2.106(1) Å bzw. 2.235(1) Å kleiner als die Summe der VAN DER WAALS Radien für Stickstoff und Lithium in seiner Vierfachkoordination.

#### 2.2.3.2 Natrium-N,N'-dinitroguanidinat Dihydrat (**NaDNQ · H<sub>2</sub>O**)

Zur Bestimmung der Molekülstruktur von Natrium-N,N'-dinitroguanidinat Dihydrat wurden geeignete Kristalle aus EtOH/H<sub>2</sub>O gewonnen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 14, die Koordination in Abbildung 15 dargestellt. **NaDNQ · 2 H<sub>2</sub>O** kristallisiert in monokliner Symmetrie in der Raumgruppe *P2(1)* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristalldichte wurde mit 1.871 g cm<sup>-3</sup> bei einer Temperatur von 173(2) K bestimmt. Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions ist bzgl der Summe der Bindungswinkel um den Guanidinkohlenstoff planar, wobei auch für das Natriumsalz der Winkel ∠(N2C1N3) mit 105.5(2)° gegenüber den anderen N–C–N-Bindungswinkel mit 126.1(1)° bzw. 127.1(1)° deutlich verkleinert ist. Die C–N-Bindungslänge des Amins wird mit 1.320 Å gegenüber den anderen C–N-Bindungslängen signifikant kürzer gefunden. Die N–N-Bindungslängen wurden mit 1.335(3) bzw. 1.338(3) Å bestimmt.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **NaDNQ · 2 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Na1–O3 2.477(2), Na1–O5 2.336(2), Na1–O6 2.344(2), C1–N1 1.320(4), C1–N3 1.372(3), C1–N2 1.364(4), N3–N5 1.335(3), N2–N4 1.338(3), O4–N5 1.249(3), O3–N5 1.248(3), O2–N4 1.262(3), O1–N4 1.238(3).



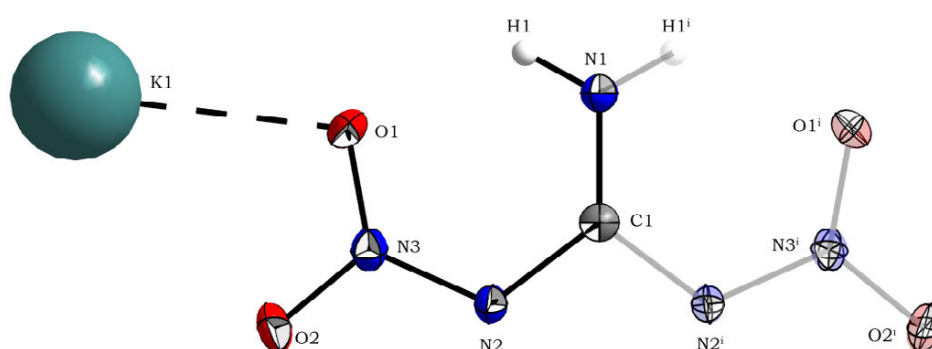
**Abbildung 15:** Koordinative Umgebung von Natrium in **NaDNQ · 2 H<sub>2</sub>O**.

Die Kontaktabstände der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amin- und Nitrofunktion werden mit 1.984(31) Å bzw. 1.876(31) Å und Bindungswinkeln von 126.5(28)° bzw. 128.1(27)° gefunden. Die Nitrogruppen sind mit 2.4(2)° bzw. 6.9(2)° aus der Guanidinebene gedreht, wobei die Nitrogruppe N5O3O4 aufgrund ihrer Koordination an das Metallzentrum stärker verdreht ist. Für eine pseudo-oktaedrische Koordination um das Natrium betragen die Kontakte zwischen Natrium-Kation und Sauerstoff des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions 2.477(2) Å, während die Kontakte zum Sauerstoff des Wassers mit 2.345(2) Å, 2.352(2) Å, 2.336(3) Å bzw. 2.968(3) Å gefunden werden. Die Koordination als

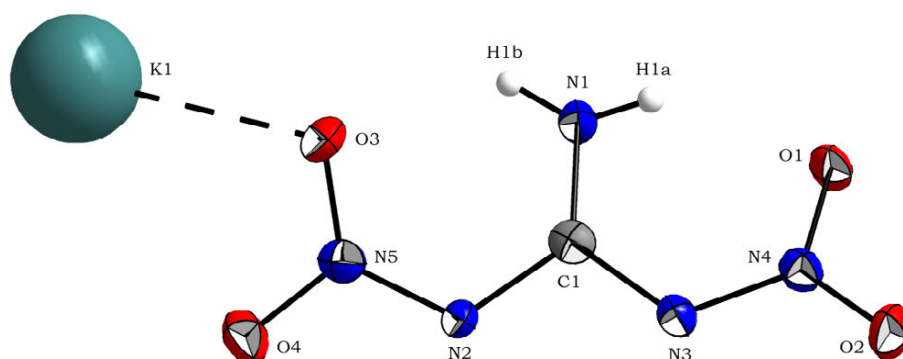
Chelatligand um das Natrium-Kation wird mit Abständen von 2.568(3) Å bzw. 2.597(3) Å zu den Stickstoffatomen des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions verdeutlicht.

### 2.2.3.3 Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (**KDNQ**)

Durch Kristallisation aus heißer Ethanol-H<sub>2</sub>O Lösung konnten Einkristalle der monoklinen Modifikation von Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (**KDNQ**) in der Raumgruppe *C2/c* (siehe Abbildung 16) erhalten werden, wobei sich die Zelle aus vier Formeleinheiten zusammensetzt und die Dichte mit 2.180 g cm<sup>-3</sup> bei einer Temperatur von 173(2) K bestimmt wurde. Durch Kristallisation aus Dimethylsulfoxid konnte eine polymorphe Form identifiziert werden (siehe Abbildung 17). Diese zeigt ebenso monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pn* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 2.000 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (**KDNQ1**) in der Raumgruppe *C2/c*. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[2-x, y, 0.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: K1–O1 2.745(1), K1–O2 3.115(1), C1–N1 1.314(2), C1–N2 1.376(1), N2–N3 1.339(1), N3–O1 1.248(2), N3–O2 1.246(1).

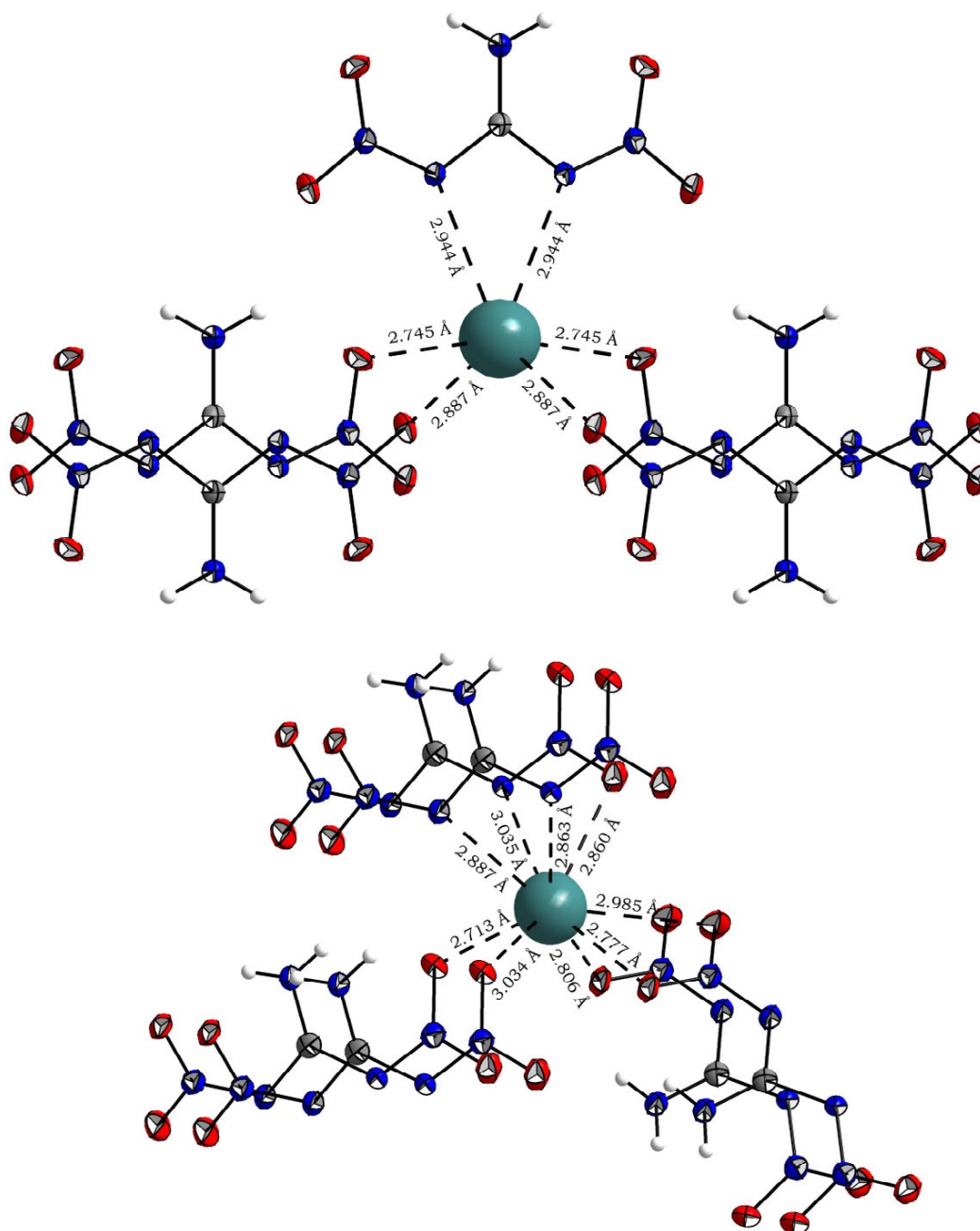


**Abbildung 17:** Molekülstruktur von Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (**KDNQ2**) in der Raumgruppe *Pn*. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: K1–O3 2.713(3), K1–O4 3.180(3), C1–N1 1.307(6), C1–N2 1.371(4), C1–N3 1.373(5), N2–N5 1.323(4), N3–N4 1.327(4), N5–O3 1.255(4), N5–O4 1.249(3), N4–O1 1.270(4), N4–O2 1.239(4).

Die polymorphen Formen von Kalium-N,N'-dinitroguanidinat unterscheiden sich bzgl. ihrer Symmetrie, wobei die Modifikation in *C2/c* eine zweizählige Drehachse entlang der C–N-Bindung aufweist. Die C–N-Bindungslängen, als auch N–C–N-Bindungswinkel sind für die beiden Polymorphen vergleichbar und entsprechen den niedrigeren Homologen der



Alkalimetalle. Der signifikante Unterschied der beiden Modifikationen ist bei der Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene zu beobachten.



**Abbildung 18:** Koordination des Kaliums in **KDNQ**, oben Modifikation in *C2/c*, unten Modifikation in *Pn*.

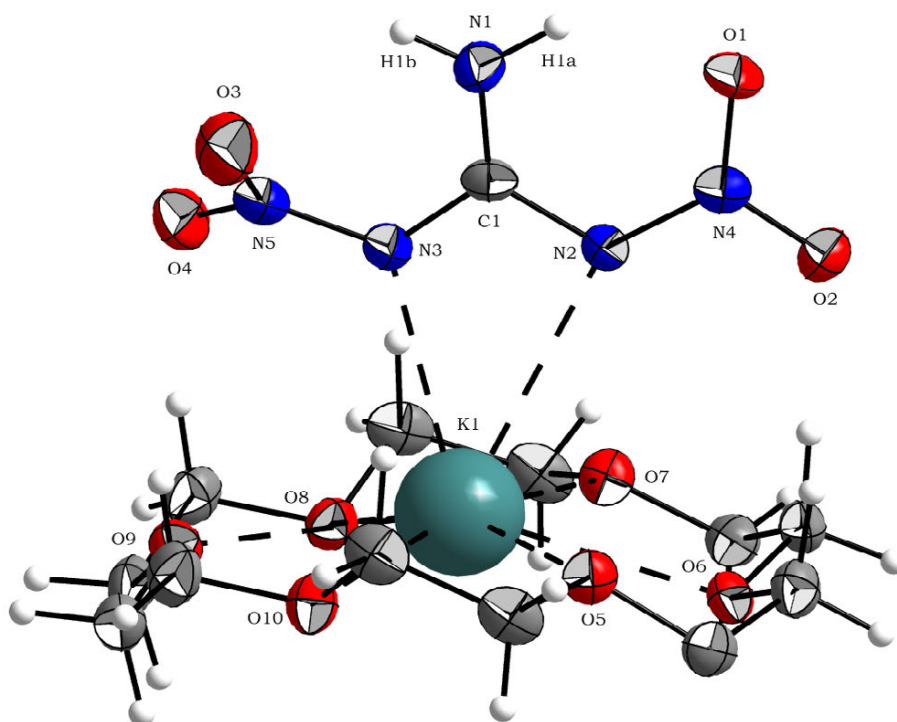
Während die Nitrogruppe für die *C2/c* Modifikation nur um  $5.3(1)^\circ$  aus der Ebene verdreht, betragen diese für die Modifikation in *Pn*  $26.9(3)^\circ$  bzw.  $13.4(2)^\circ$ , wobei die an das Kation koordinierte Nitrogruppe die stärkere Verdrehung erfährt. Auch die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nitro- und Aminfunktion unterscheiden sich drastisch. Während die *C2*-symmetrische Modifikation von **KDNQ** einen Kontaktabstand von  $1.942(20)$  Å aufweist, sind für die *Pn* Modifikation Abstände von  $2.066(28)$  Å und  $1.946(33)$  Å zu finden. Für die Modifikation in *C2/c* ergibt sich eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur um das Kalium-Kation. Die Abstände zwischen Metallzentrum und



Sauerstoffatom der Nitrofunktion betragen 2.745(1) Å bzw. 2.887(1) Å. Die Koordination des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions als chelatisierender Ligand wird durch identische K–N-Bindungslängen von 2.944(1) Å verdeutlicht. Im Falle der Modifikation in *Pn* sind sechs Einheiten von N,N'-Dinitroguanidinat koordinativ an das Kalium-Kation gebunden. Hierbei treten unterschiedliche Koordinationsmodi auf, die nach ihrer Zähigkeit zu unterscheiden sind. Unter den zweizähligen Modi sind sowohl  $\eta_2(\text{NN})$ ,  $\eta_2(\text{NO})$  als auch  $\eta_2(\text{OO})$  zu finden. Aber auch die Koordination über einen Sauerstoff der Nitrogruppe ist möglich. Sämtliche Bindungslängen für die diskutierten Koordinationen sind in Abbildung 18 dargestellt.

#### 2.2.3.4 Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (KDNQ) · 18-Krone-6-Ether

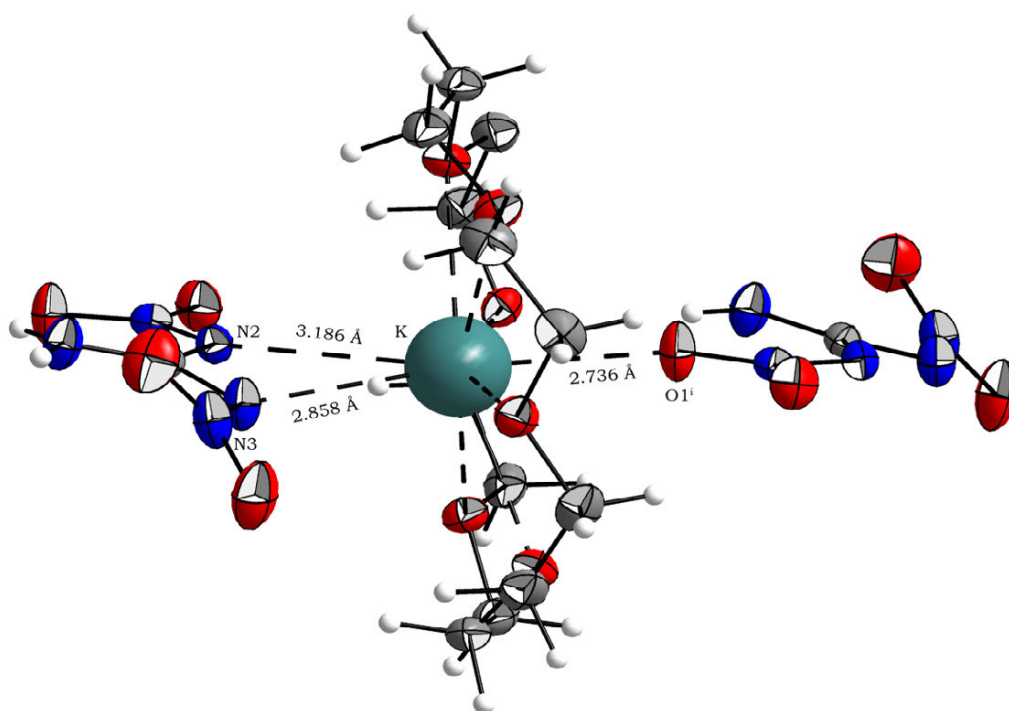
Aus einer Ethanol-Lösung von Kalium-N,N'-dinitroguanidinat mit 18-Krone-6-Ether konnten durch langsames Einengen bei Raumtemperatur geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. **KDNQ · 18-Krone-6-Ether** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.463 g cm<sup>-3</sup> bei einer Messtemperatur von 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Molekülstruktur von **KDNQ · 18-Krone-6-Ether**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: K1–N3 2.858(2), K1–N2 3.186(2), K1–O5 2.795(2), K1–O6 2.843(1), K1–O7 2.747(2), K1–O8 2.867(1), K1–O9 2.864(1), K1–O10 2.836(2), C1–N1 1.323(2), C1–N3 1.354(2), C1–N2 1.369(2), N3–N5 1.362(2), N2–N4 1.337(2), N5–O3 1.239(2), N5–O4 1.240(2), N4–O1 1.253(2), N4–O2 1.239(2).

Verglichen mit den zuvor diskutierten Molekülstrukturen von **KDNQ** in seinen unterschiedlichen Modifikationen nimmt die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene zu und wurde mit Winkeln von 11.9(1)° bzw. 37.1(1)° bestimmt. Als Resultat dieser Verdrehung ist die Konjugation über die Nitraminfunktion schwächer, wodurch sich die N–N-Bindungslängen der stärker verdrehten Nitrogruppe auf 1.362(2) Å vergrößert.

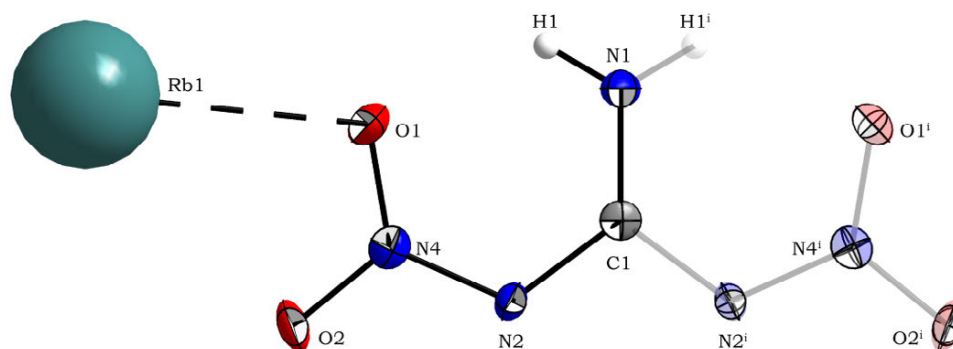
Gleichzeitig wird durch den verringerten Elektronenzug der Nitramine die C–N-Bindungslänge zur Aminfunktion auf 1.323(2) Å verlängert. Eine weitere Konsequenz der Verdrehung einer Nitrogruppe ist das Aufbrechen einer der sechsgliedrigen Ringstrukturen, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Die Kontaktabstände hierfür werden mit 2.129(17) Å bei einem Bindungswinkel von 120.7(16)° bestimmt. Die Kalium-Sauerstoff-Kontakte betragen zwischen 2.747(2) Å und 2.867(1) Å bzgl. der Koordination an den Kronenether und 2.736(1) Å zum N,N'-Dinitroguanidinat, während die Kalium-Stickstoff-Kontakte mit 2.858(2) Å bzw. 3.186(2) Å gefunden werden.



**Abbildung 20:** Koordination des Kaliums in **KDNQ · 18-Krone-6-Ether**, Koordinationssphäre des Kaliums um Symmetrie Operation [i]  $[-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z]$  erweitert.

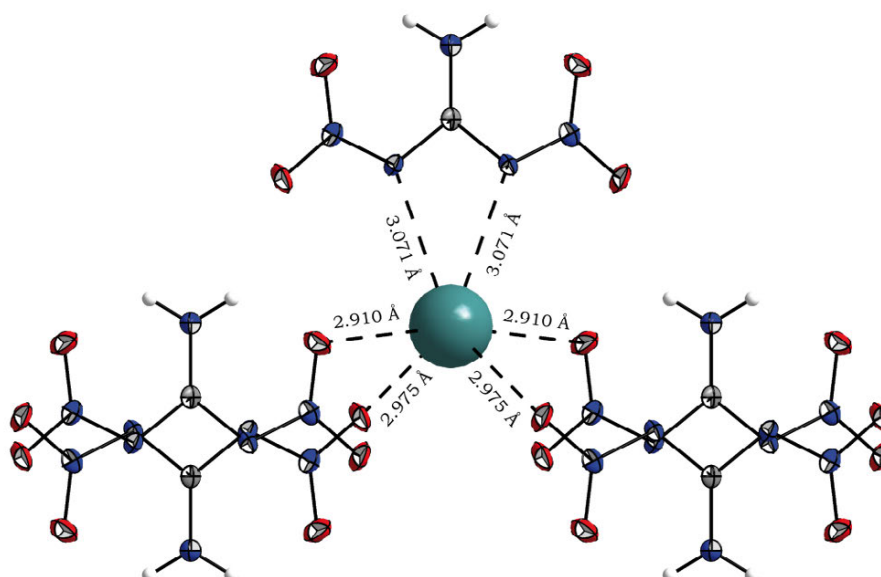
#### 2.2.3.5 *Rubidium-N,N'-dinitroguanidinat (RbDNQ)*

Aus wässriger Ethanol-Lösung konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Rubidium-N,N'-dinitroguanidinat (**RbDNQ**) gewonnen werden. **RbDNQ** kristallisiert mit monokliner Symmetrie in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit und einer Dichte von 2.492 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Molekülstruktur von Rubidium-N,N'-dinitroguanidat (**RbDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[-x, y, 1.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Rb1–O1 2.910(3), Rb1–O2 3.198(2), C1–N1 1.319(2), C1–N2 1.366(1), N2–N4 1.330(1), N4–O1 1.260(3), N4–O2 1.244(2).

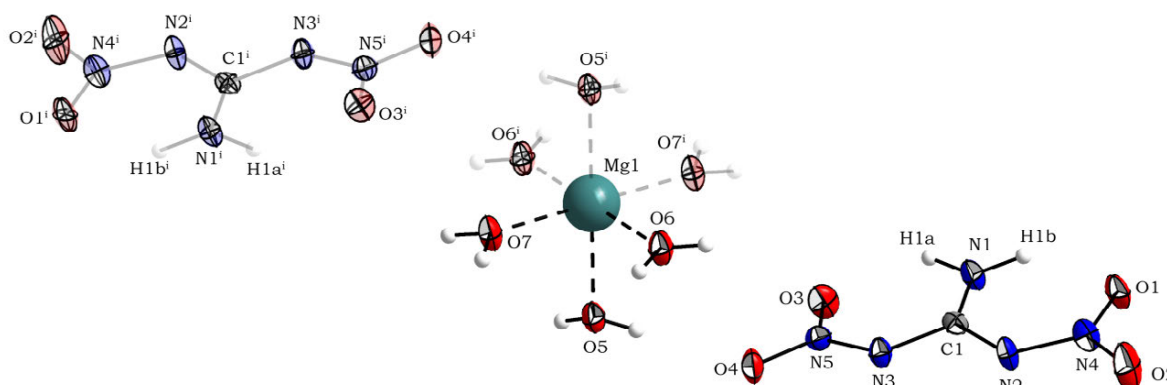
Die Molekülstruktur von **RbDNQ** ist in ihren Strukturparametern denen des **KDNQ** annähernd identisch. Die Abstände für die Koordination des N,N'-Dinitroguanidat-Anions an das Rubidium-Kation sind im Vergleich zu **KDNQ** vergrößert und betragen für die Sauerstoffatome der Nitrogruppen 2.910(3) Å bzw. 2.975(2) Å, während für die zweizählige Koordination der Stickstoffe zum Rubidium-Kation Kontaktbstände von 3.071(2) Å gefunden werden. Die Koordinatonsphäre des Rubidiums ist in Abbildung 22 wiedergegeben.



**Abbildung 22:** Koordination des Rubidiums in **RbDNQ**.

### 2.2.3.6 *Magnesium-di(N,N'-dinitroguanidin) Hexahydrat (MgDNQ<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O)*

Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Magnesium-di(N,N'-dinitroguanidin) Hexahydrat (**MgDNQ<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O**) wurden aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen.



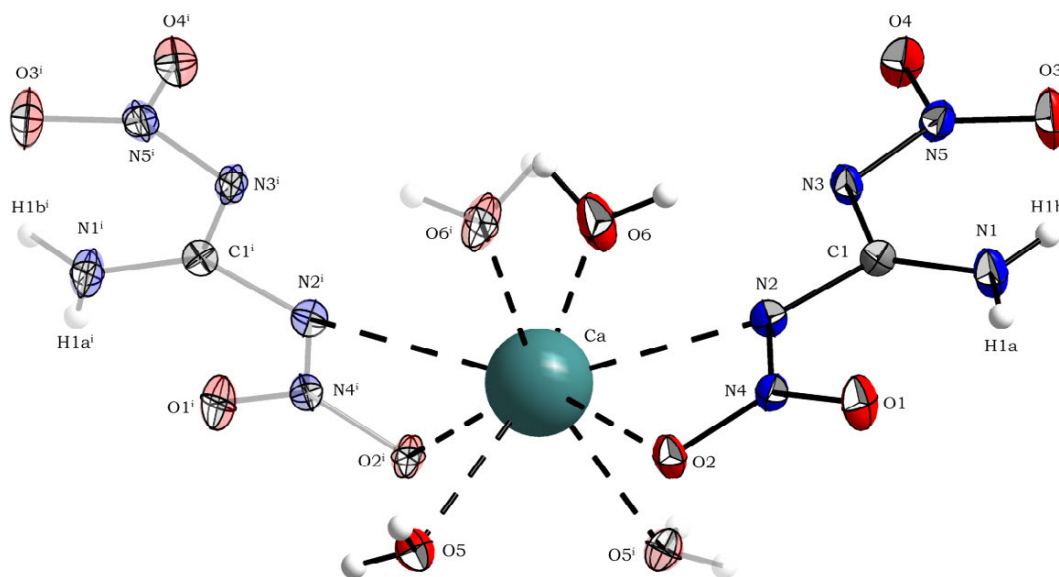
**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **MgDNQ<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [1-x, 2-y, 2-z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Mg1–O5 2.110(2), Mg1–O6 2.062(2), Mg1–O7 2.018(2), C1–N1 1.307(3), C1–N2 1.367(3), C1–N3 1.372(3), N3–N5 1.338(2), N2–N4 1.338(3), N5–O3 1.246(2), N5–O4 1.250(2), N4–O1 1.246(2), N4–O2 1.245(2).

**MgDNQ<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O** zeigt trikline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.799 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Aufgrund der starken Hydrophilie des Magnesiums ist es mit sechs Wasser-Molekülen koordiniert, während die N,N'-Dinitroguanidin-Anionen isoliert gefunden werden. Die C–N- und N–N-Bindungslängen entsprechen der bereits zuvor diskutierten Größenordnung. Die Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Guanidinebene beträgt 1.2(2)° bzw. 8.1(2)° und ist ein Resultat der Ausbildung von klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.

### 2.2.3.7 *Calcium-di(N,N'-dinitroguanidin) Tetrahydrat (CaDNQ<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O)*

Zur Bestimmung der Molekülstruktur von Calcium-di(N,N'-dinitroguanidin) Tetrahydrat (**CaDNQ<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**) wurden geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus wässriger Ethanol-Lösung erhalten. Das Calcium-Salz zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd*2 mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.867 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur für **CaDNQ<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** findet sich in Abbildung 24 wieder. Die C–N- und N–N-Bindungslängen sind mit den zuvor aufgeführten Effekten zu erklären und entsprechen der gleichen Größenordnung bereits diskutierter Systeme. Die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene beträgt 12.4(1)° für die an das Calcium-Kation koordinierte Nitrogruppe, während die zweite Nitrogruppe lediglich um 4.0(1)° verdreht ist. Die Ca–O-Kontaktabstände betragen 2.327(2) Å bzw. 2.413(2) Å für die Koordination der Wassermoleküle und 2.514(1) Å für die

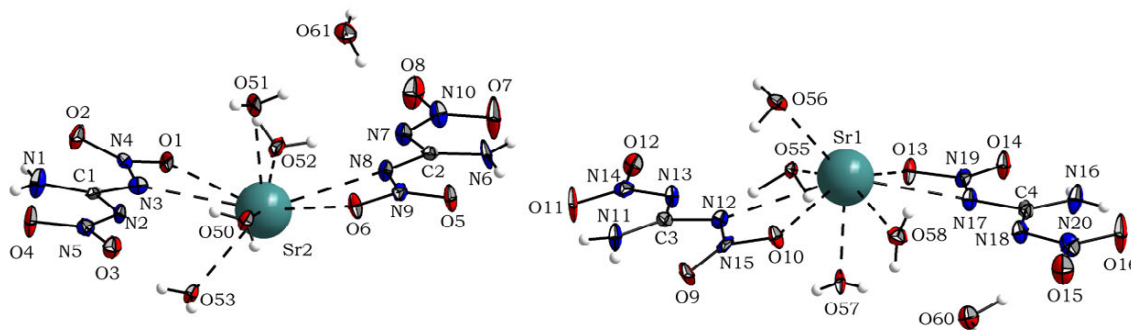
Koordination der Nitrogruppe an das Calcium-Kation. Zusätzlich ist ein Ca–N-Kontakt mit einem Abstand von 2.610(2) Å anzuführen, welcher die sechsfache koordinative Absättigung des Calciums zu einer oktaedrischen Umgebung vervollständigt.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **CaDNQ<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [0.5-x, 0.5-y, z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Ca–N2 2.610(2), Ca–O2 2.514(2), Ca–O5 2.413(1), Ca–O6 2.327(2), C1–N1 1.309(3), C1–N2 1.376(2), C1–N3 1.358(3), N2–N4 1.324(2), N3–N5 1.343(2), N4–O2 1.276(2), N4–O1 1.230(2), N5–O4 1.239(3), N5–O3 1.252(2).

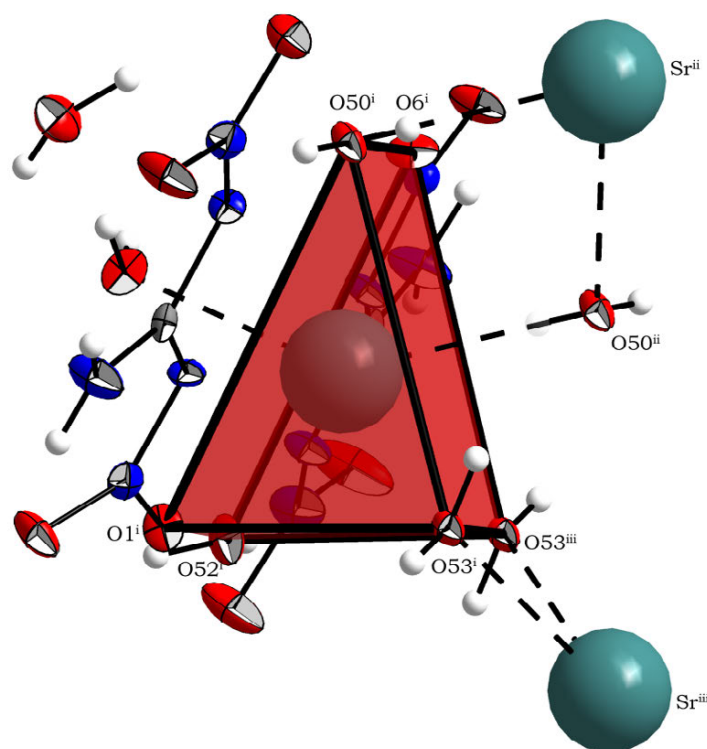
### 2.2.3.8 Strontium-di(N,N'-dinitroguanidin) Pentahydrat (SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O)

Für Strontium-di(N,N'-dinitroguanidin) Pentahydrat (**SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O**) konnten geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch Umkristallisation aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden. **SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 2.038 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Molekülstruktur von **SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Sr2–O50 2.744(4), Sr2–O51 2.504(4), Sr2–O52 2.611(4), Sr2–O53 2.647(4), Sr1–O55 2.750(3), Sr1–O56 2.642(4), Sr1–O57 2.482(4), Sr1–O58 2.607(4), Sr2–O1 2.686(3), Sr2–O6 2.682(3), Sr1–O10 2.707(3), Sr1–O13 2.653(3), Sr2–N3 3.009(4), Sr2–N8 2.900(4), Sr1–N12 2.988(4), Sr1–N17 2.917(4), C1–N1 1.301(6), C2–N6 1.303(6), C3–N11 1.301(6), C4–N16 1.307(6), C1–N2 1.370(6), C1–N3 1.373(6), C2–N7 1.365(6), C2–N8 1.373(6), C3–N12 1.382(6), C3–N13 1.373(6), C4–N17 1.379(6), C4–N18 1.367(6), N2–N5 1.337(5), N3–N4 1.326(6), N8–N9 1.333(6), N7–N10 1.341(6), N12–N15 1.321(6), N13–N14 1.341(5), N17–N19 1.326(6), N18–N20 1.347(5).

Die Koordinationsmodi des N,N'-Dinitroguanidin-Anions entsprechen denen des **CaDNQ<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**. Das Strontium-Kation sättigt sich durch vier Wasser-Moleküle ab, von denen zwei halbbesetzt (O55 und O56, bzw. O50 und O53) und verbrückend zur nächsten Strontiumeinheit sind. Zusätzlich ist ein weiteres Molekül Wasser in die Kristallstruktur eingelagert, welches keine koordinativen Wechselwirkungen mit dem Strontium eingeht. Die Koordinationszahl des Strontiums beträgt acht und lässt sich als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben und ist zur Verdeutlichung in Abbildung 26 dargestellt.



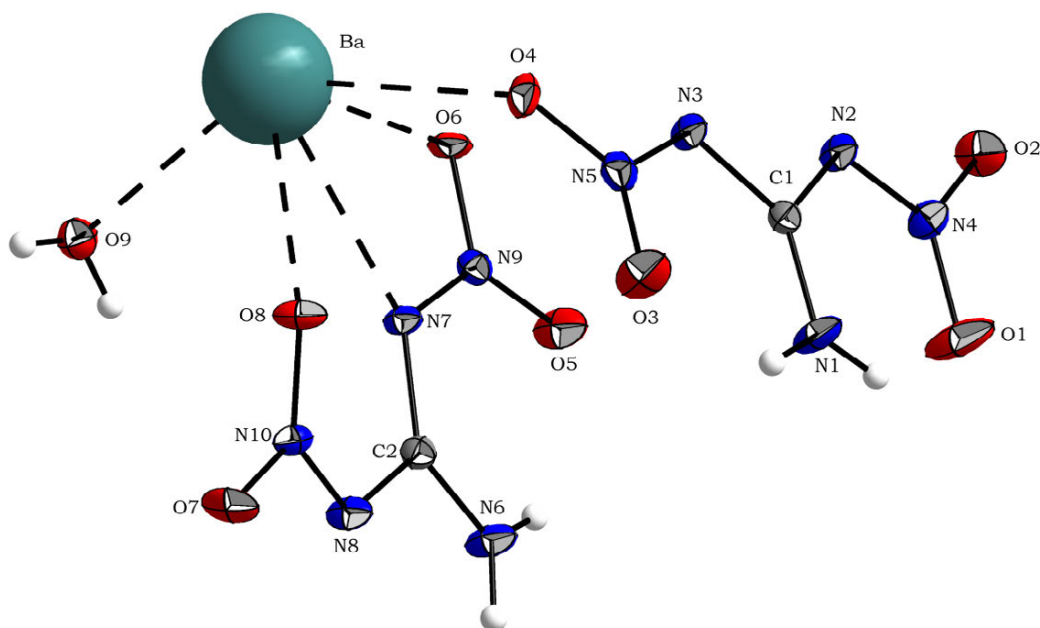
**Abbildung 26:** Koordination des Strontiums in Strontium-di(N,N'-dinitroguanidin) Pentahydrat als zweifach überkapptes trigonales Prisma. Symmetrie Operation [i] [x, y, z], [ii] [1-x, 1-y, 1-z], [iii] [2-x, 1-y, 1-z].

### 2.2.3.9 Barium-di(N,N'-dinitroguanidin) Monohydrat (**BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**)

Geeignete Kristalle für die röntgenographische Untersuchung an **BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O** konnten durch Umkristallisation aus Ethanol/H<sub>2</sub>O gewonnen werden. Barium-di(N,N'-dinitroguanidin) Monohydrat (**BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**) kristallisiert mit orthorhombischer Symmetrie in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 2.521 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Aus der Molekülstruktur, welche in Abbildung 27 dargestellt ist, ist ersichtlich, dass sich die Struktur der beiden Dinitroguanidin-Anionen drastisch unterscheidet. Nach aktuellem Kenntnisstand ist die Ausbildung zweier sechsgliedriger Ringsysteme ein Charakteristikum sämtlicher Dinitroguanidin-Systeme. Diese Interaktion kann in Folge sterischer oder elektronischer Stabilisierung bestimmte Abweichungen erfahren, auf die in der Diskussion zur jeweiligen Substanz eingegangen

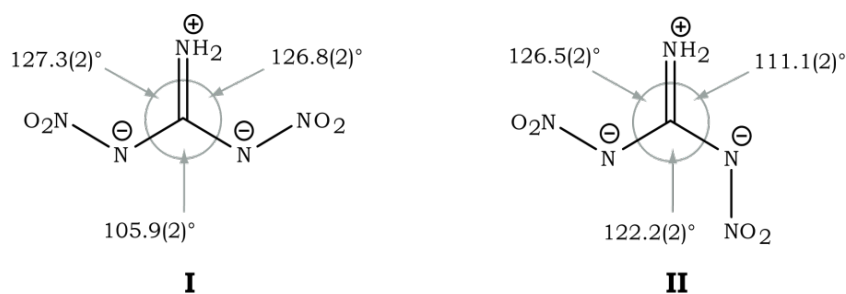


wird. Für **BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O** ist die Konformation einer Dinitroguanidin-Einheit derart, dass sich die Nitrogruppe auf der zur Aminfunktion abgewandten Seite befindet.



**Abbildung 27:** Molekülstruktur von **BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Ba–O4 2.783(2), Ba–O8 2.773(2), Ba–O6 2.922(2), Ba–O9 2.822(2), Ba–N7 2.919(2), C1–N1 1.297(3), C2–N6 1.316(3), C1–N2 1.379(3), C1–N3 1.373(3), C2–N7 1.361(3), C2–N8 1.375(3), N2–N4 1.343(3), N3–N5 1.337(3), N7–N9 1.342(3), N8–N10 1.320(3), N4–O1 1.246(3), N4–O2 1.251(3), N5–O3 1.241(3), N5–O4 1.256(3), N9–O5 1.235(3), N9–O6 1.258(3), N10–O7 1.259(3), N10–O8 1.256(3).

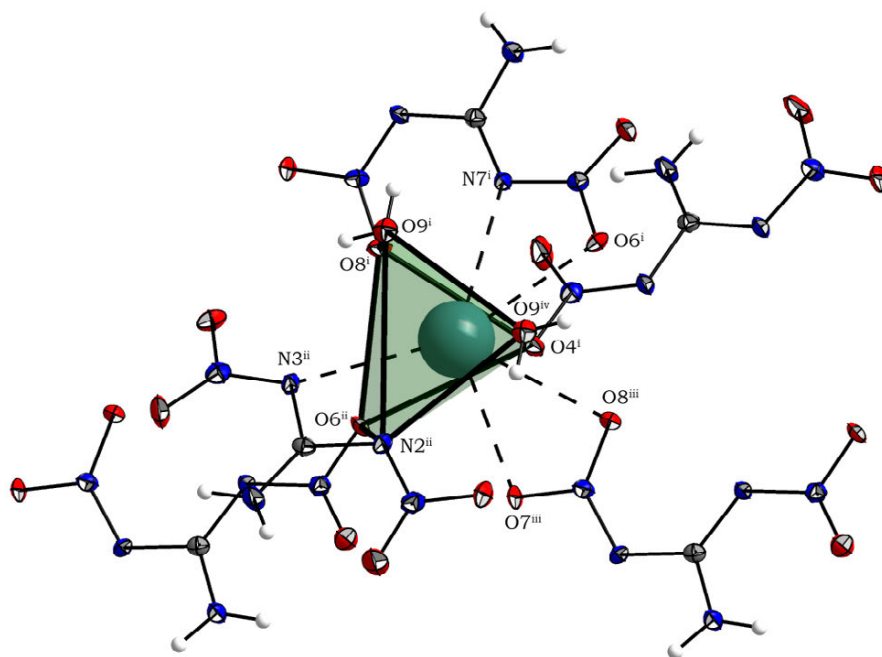
Der N–C–N–N-Torsionswinkel beträgt 166.0(2)°, während dieser im Falle der sechsgliedrigen Ringstrukturen für **BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O** mit 0.1(4)° bis 5.2(4)° gefunden wird. Der neue Koordinationsmodus beeinflusst die C–N- und N–N-Bindungslängen nur minimal, obgleich die Bindungswinkel um den zentralen Kohlenstoff eine deutliche Veränderung erfahren, was in Abbildung 28 verdeutlicht ist. Als Konsequenz der Koordination an das Barium sind die Nitrogruppen aus der Guanidinebene verdreht, wobei die Anionenstruktur **II** mit 19.0(5)° bzw. 6.2(2)° deutlich stärker verdreht, als Struktur **I** mit 8.2(2)° bzw. 7.2(1)° (siehe Abbildung 28).



**Abbildung 28:** Bindungswinkel innerhalb der unterschiedlichen N,N'-Dinitroguanidin-Anionen in **BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**.

Die Koordinationsmodi des N,N'-Dinitroguanidin-Anions zum Barium-Kation sind einzähnig (Sauerstoff der Nitrofunktion), zweizähnig (beide Sauerstoffe der Nitrofunktion,

bzw. beide Iminstickstoffe) oder gar dreizählig (zwei Sauerstoffkontakte unterschiedlicher Nitrofunktionen inklusive ein Iminstickstoff) und in Abbildung 29 dargestellt. Über das zusätzlich koordinierte Wassermolekül werden einzelne Barium-Einheiten über eine gemeinsame Kante zu offenkettigen Strängen verbrückt. Die Koordinationszahl des Barium-Kations beträgt elf und lässt sich vereinfacht als verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben.

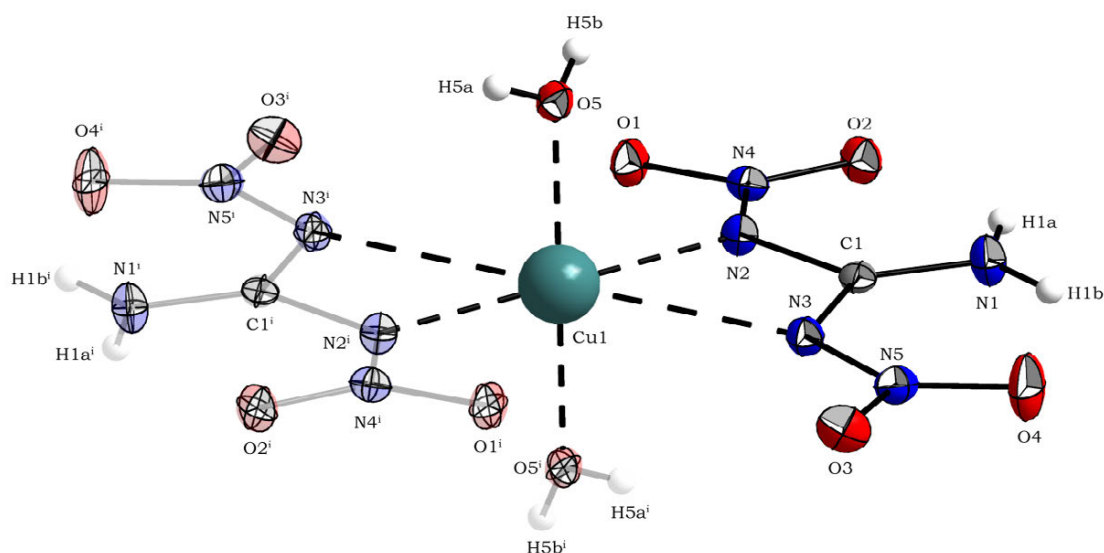


**Abbildung 29:** Koordination des Bariums in Barium-di(N,N'-dinitroguanidinat) Monohydrat ( $\text{BaDNQ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) als dreifach überkapptes trigonales Prisma. Symmetrie Operation [i]  $[x, y, z]$ , [ii]  $[-0.5+x, 0.5-y, 1-z]$ , [iii]  $[0.5+x, 0.5-y, 1-z]$ , [iv]  $[2-x, -y, 1-z]$ .

#### 2.2.3.10 Kupfer-di(N,N'-dinitroguanidinat) Dihydrat ( $\text{CuDNQ}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

Durch Umkristallisation einer wässrigen Ethanol-Lösung konnten für Kupfer-di(N,N'-dinitroguanidinat) Dihydrat ( $\text{CuDNQ}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Das Kupfer-Salz zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die Dichte mit  $2.165 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$  bestimmt wurde. Die Molekülstruktur und Koordination um das Kupfer-Kation ist in Abbildung 30 dargestellt. Wie für  $d^9$ -Übergangsmetallkomplexe üblich, befinden sich die über beide Aminfunktionen chelatisierenden N,N'-Dinitroguanidinat-Liganden in der äquatorialen Ebene. Die axial gebundenen Wassermoleküle vervollständigen die verzerrt oktaedrische Umgebung. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N,N'-Dinitroguanidinat-Einheiten, sowie zwischen N,N'-Dinitroguanidinat und koordiniertem Wasser führen zu einer Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Guanidinebene, welche mit  $4.7(1)^\circ$  bzw.  $6.6(1)^\circ$  bestimmt wird. Die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten sechsgliedrigen Ringsysteme werden mit Abständen von  $2.049(22) \text{ \AA}$  bzw.  $2.006(23) \text{ \AA}$  und Bindungswinkeln von  $129.2(22)^\circ$  bzw.  $128.1(22)^\circ$  gefunden und entsprechen denen anderer Metallsalze.

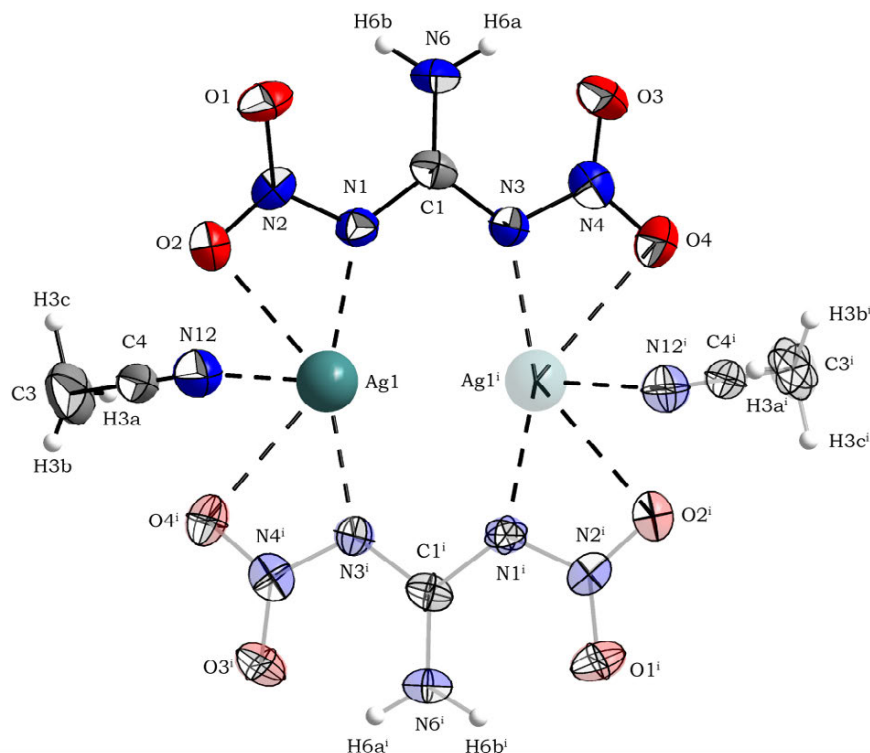




**Abbildung 30:** Molekülstruktur von **CuDNQ<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [2-x, -y, 2-z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Cu1–N2 1.970(1), Cu1–N3 2.570(2), Cu1–O5 2.006(2), C1–N1 1.297(3), C1–N2 1.384(2), C1–N3 1.365(3), N2–N4 1.346(2), N3–N5 1.340(2), N4–O1 1.250(2), N4–O2 1.235(2), N5–O3 1.235(2), N5–O4 1.246(2).

### 2.2.3.11 Silber-N,N'-dinitroguanidinat · CH<sub>3</sub>CN (AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN)

Zur Kristallisation von Silber-N,N'-dinitroguanidinat (**AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN**) wurde wasserfreies **AgDNQ** aus Acetonitril umkristallisiert, wobei Silber-N,N'-dinitroguanidinat als Acetonitril-Addukt für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden konnte.



**Abbildung 31:** Molekülstruktur von **AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [x, y, z], [ii] [1-x, 1-y, 1-z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: Ag1–N1 2.272(4), Ag1–O2 2.795(2), Ag1–N12 2.403(3), C1–N6 1.315(4), C1–N1 1.363(5), C1–N3 1.366(4), N1–N2 1.364(5), N3–N4 1.359(6), N2–O1 1.247(5), N2–O2 1.222(5), N4–O3 1.239(5), N4–O4 1.233(5).

**AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheit pro Elementarzelle und einer Dichte von 2.309 g cm<sup>-3</sup> bei 293(2) K. Die Molekülstruktur der dimeren Einheit ist in Abbildung 31 dargestellt. Die strukturellen Parameter des N,N'-Dinitroguanidin-Anions entsprechen den zuvor diskutierten Verhältnissen. Die koordinative Absättigung des Silber-Kations erfolgt über die Iminstickstoffe des N,N'-Dinitroguanidins mit 2.251(1) Å, sowie durch Acetonitril mit 2.403(1) Å. Die Abweichung der Nitrogruppen relativ zur Guanidinebene beträgt 6.1(1)° bzw. 6.7(1)° und ist ein Resultat der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N,N'-Dinitroguanidin-Anionen und Acetonitril, sowie zwischen N,N'-Dinitroguanidin-Anionen untereinander. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des N,N'-Dinitroguanidins entsprechen mit Abständen von 1.930(1) Å bzw. 1.987(1) Å und Bindungswinkeln von 127.1(1)° bzw. 125.1(1)° den zuvor diskutierten Systemen.

**Tabelle 5:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der Metallsalze von DNQ, Teil 1

Verbindung	<b>LiDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O</b>	<b>NaDNQ · 2 H<sub>2</sub>O</b>	<b>KDNQ</b>	<b>KDNQ</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	CH <sub>6</sub> N <sub>5</sub> NaO <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> KN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> KN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	328.05	207.10	187.18	187.18
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2(1)</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pn</i>
<i>a</i> [Å]	11.0075(5)	3.5978(3)	10.4681(6)	4.0008(4)
<i>b</i> [Å]	8.0891(3)	13.3385(10)	9.6943(3)	5.7251(6)
<i>c</i> [Å]	13.3113(5)	7.7076(6)	6.6566(4)	13.6090(13)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	101.665(4)	96.332(8)	119.193(7)	94.425(9)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1160.77(8)	367.63(5)	589.71(5)	310.79(5)
<i>Z</i>	4	2	4	2
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.877	1.871	2.108	2.000
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.179	0.231	0.876	0.831
<i>F</i> (000)	664	212	376	188
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	200(2)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>θ</i> min-max [°]	4.15–30.00	4.17–28.67	4.20–26.00	4.66–27.00
Index area	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	–4 ≤ <i>h</i> ≤ 4	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–4 ≤ <i>h</i> ≤ 5
	–9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	–9 ≤ <i>k</i> ≤ 16	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	–6 ≤ <i>k</i> ≤ 7
	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–6 ≤ <i>l</i> ≤ 9	–8 ≤ <i>l</i> ≤ 7	–17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	8113	1294	1495	1958
Unabhängige Reflexe	1141	989	582	1027
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	976	874	552	817
Parameter/ Beschränkungen	85/0	144/1	57/0	109/2
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0313/0.0262	0.0316/0.0256	0.0189/0.0181	0.0460/0.0325
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0752/0.0736	0.0546/0.0530	0.0459/0.0456	0.0544/0.0520
GooF	1.076	0.970	1.091	0.867
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.18 / –0.22	+0.19 / –0.16	+0.20 / –0.21	+0.28 / –0.28
Messkürzel / CCD	ex394 / –	ex447 / –	ex426 / –	fx430 / –

**Tabelle 6:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der Metallsalze von DNQ, Teil 2

Verbindung	<b>KDNQ · 18-Krone-6- Ether</b>	<b>RbDNQ</b>	<b>MgDNQ<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O</b>	<b>CaDNQ<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O</b>
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> KN <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	CH <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Rb	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> MgN <sub>10</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> CaN <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	451.49	233.46	428.56	408.30
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Fdd</i> 2
<i>a</i> [Å]	7.8265(4)	10.8129(12)	6.6870(9)	46.135(2)
<i>b</i> [Å]	18.7569(9)	9.8834(7)	7.3675(9)	5.5854(3)
<i>c</i> [Å]	13.9776(6)	6.7829(8)	8.8075(9)	11.2718(6)
<i>α</i> [°]	90	90	71.996(10)	90
<i>β</i> [°]	92.559(4)	120.863(16)	74.004(11)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	81.097(11)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2049.9(2)	622.23(11)	395.54(8)	2904.5(3)
<i>Z</i>	4	4	1	8
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.463	2.492	1.799	1.867
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.320	7.933	0.215	0.525
<i>F</i> (000)	952	448	222	1680
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71069	0.71073	0.71069	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>θ</i> min–max [°]	4.34–28.87	4.38–33.42	4.35–25.98	4.28–25.97
Index area	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 5	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 4	–56 ≤ <i>h</i> ≤ 56
	–23 ≤ <i>k</i> ≤ 22	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 6	–9 ≤ <i>k</i> ≤ 8	–3 ≤ <i>k</i> ≤ 3
	–17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–8 ≤ <i>l</i> ≤ 7	–10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	–13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	8815	1424	2512	4159
Unabhängige Reflexe	4362	546	1527	985
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	2733	483	907	957
Parameter/ Beschränkungen	366/0	46/0	156/0	139/1
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0640/0.0337	0.0254/0.0210	0.0779/0.0370	0.0170/0.0163
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0620/0.0581	0.0465/0.0461	0.0629/0.0565	0.0397/0.0394
GooF	0.843	1.020	0.812	1.096
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.21 / –0.22	+0.50 / –0.42	+0.23 / –0.26	+0.10 / –0.13
Messkürzel / CCD	ex487 / –	ex414 / –	ex438 / –	fx052 / –

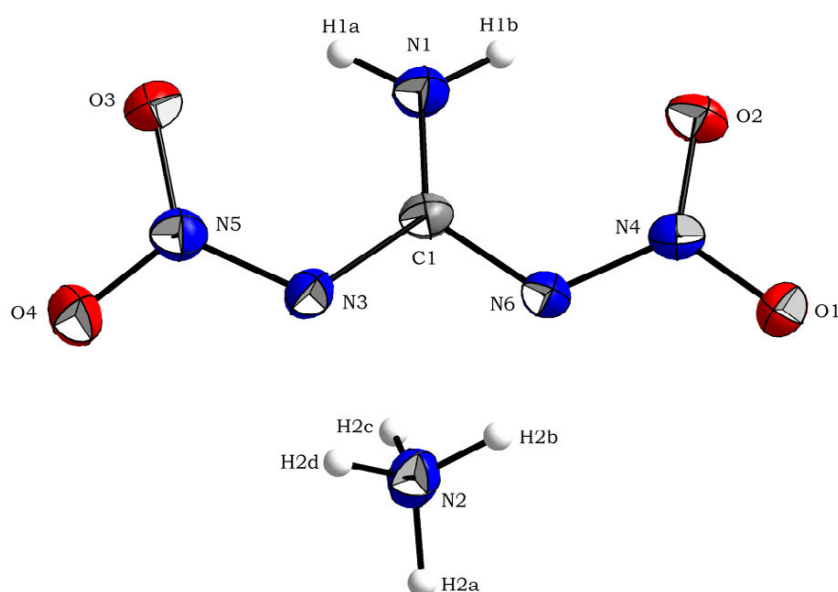
**Tabelle 7:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der Metallsalze von DNQ, Teil 3

Verbindung	<b>SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O</b>	<b>BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O</b>	<b>CuDNQ<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</b>	<b>AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>14</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> Sr	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> BaN <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> CuN <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> AgN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	473.85	451.50	395.72	594.00
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	6.4174(4)	9.0045(2)	6.2154(3)	5.8178(6)
<i>b</i> [Å]	9.7859(7)	12.5789(3)	11.4620(5)	7.3825(10)
<i>c</i> [Å]	25.5409(18)	21.0041(4)	8.7223(4)	11.0344(13)
<i>α</i> [°]	99.751(6)	90	90	97.693(11)
<i>β</i> [°]	95.233(5)	90	102.283(5)	103.612(10)
<i>γ</i> [°]	100.014(6)	90	90	107.949(11)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1544.64(19)	2379.07(9)	607.16(5)	427.14(9)
<i>Z</i>	4	8	2	2
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.038	2.521	2.165	2.309
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	3.587	3.418	1.887	2.362
<i>F</i> (000)	952	1728	398	288
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	293(2)
<i>θ</i> min-max [°]	4.08–26.00	4.20–33.51	4.27–28.59	4.18–33.53
Index area	$-7 \leq h \leq 5$ $-12 \leq k \leq 10$ $-31 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 9$ $-25 \leq l \leq 25$	$-7 \leq h \leq 7$ $-13 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$	$-7 \leq h \leq 7$ $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	8074	11437	4005	2419
Unabhängige Reflexe	5991	2323	1193	1835
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	3158	1914	991	1129
Parameter/ Beschränkungen	577/0	218/0	123/0	127/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0934/0.0405	0.0263/0.0176	0.0277/0.0219	0.0736/0.0388
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0600/0.0544	0.0381/0.0369	0.0582/0.0569	0.0729/0.0675
GooF	0.732	0.968	1.052	0.829
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.79 / -0.63	+0.70 / -0.45	+0.31 / -0.33	+0.77 / -0.89
Messkürzel / CCD	ex415 / -	ex436 / -	ex446 / -	fx307 / -

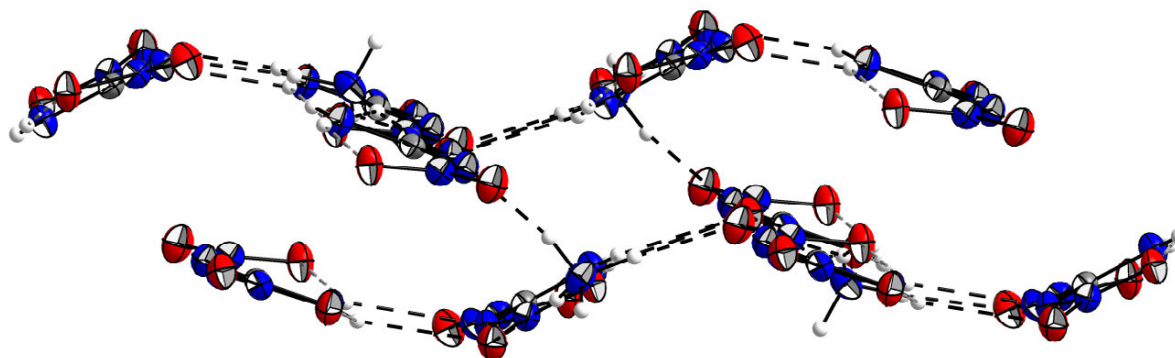
## 2.2.4 Stickstoffreiche Salze von N,N'-Dinitroguanidin

### 2.2.4.1 Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat (ADNQ)

Zur Bestimmung der Molekülstruktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten für Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat (**ADNQ**) geeignete Kristalle aus warmer wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden. **ADNQ** kristallisiert mit monokliner Symmetrie in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Kristalldichte von  $1.735 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Molekülstruktur, sowie ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sind in Abbildung 32 bzw. Abbildung 33 wiedergegeben.



**Abbildung 32:** Molekülstruktur von Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat (**ADNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.306(2), C1–N3 1.377(2), C1–N6 1.360(2), N3–N5 1.325(2), N4–N6 1.348(2), N5–O3 1.253(2), N5–O4 1.253(2), N4–O1 1.247(2), N4–O2 1.246(2).



**Abbildung 33:** Wellenförmige Anordnung von Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat (**ADNQ**). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidin-Anions ist bzgl. der zentralen Guanidineinheit identisch mit den zuvor diskutierten Metallsalzen, wobei die Bindungswinkel der Guanidineinheit, sowie C-N-, als auch N-N-Bindungslängen im erwarteten Bereich liegen. Neben den für das N,N'-Dinitroguanidin-Anion charakteristischen sechsgliedrigen Ringsystemen, konnten diverse intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Art N-H $\cdots$ O und N-H $\cdots$ N identifiziert werden. Diese sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene um 4.8(1)° bzw. 12.5(1)° resultiert aus den Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Ammonium-Kation. Basierend auf den aufgeführten Wechselwirkungen bildet sich eine wellenförmige Schichtstruktur aus, wobei die einzelnen Wellen durch die Wasserstoffbrückenbindungen N2-H2C $\cdots$ N6 und N2-H2C $\cdots$ N3 miteinander verknüpft sind.

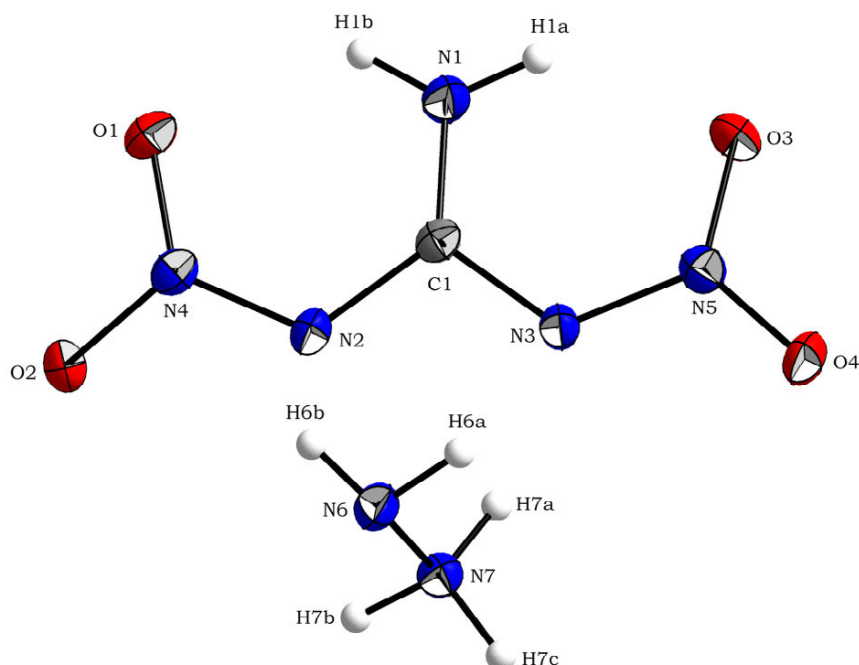
**Tabelle 8:** Wasserstoffbrückenbindungen in Ammonium-N,N'-dinitroguanidin (**ADNQ**)

D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma vdW \text{ Radien})$
N1-H1a $\cdots$ O3	0.818 Å	1.940 Å	2.573 Å	133.61°	-0.780 Å intra
N1-H1b $\cdots$ O2	0.864 Å	1.952 Å	2.563 Å	126.58°	-0.768 Å intra
N2-H2a $\cdots$ O4	0.986 Å	1.897 Å	2.881 Å	174.99°	-0.823 Å inter
N2-H2b $\cdots$ O1	0.940 Å	1.970 Å	2.903 Å	171.72°	-0.750 Å inter
N2-H2c $\cdots$ N3	0.905 Å	2.091 Å	2.975 Å	165.09°	-0.659 Å inter
N2-H2d $\cdots$ O3	0.887 Å	2.130 Å	2.937 Å	150.95°	-0.590 Å inter
N1-H1b $\cdots$ O1	0.864 Å	2.316 Å	2.878 Å	122.81°	-0.404 Å inter
N2-H2d $\cdots$ O4	0.887 Å	2.340 Å	3.125 Å	135.39°	-0.290 Å inter
N2-H2c $\cdots$ N6	0.905 Å	2.482 Å	3.167 Å	132.84°	-0.268 Å inter
N2-H2b $\cdots$ O2	0.940 Å	2.464 Å	3.141 Å	128.96°	-0.256 Å inter
N1-H1a $\cdots$ N6	0.818 Å	2.568 Å	3.133 Å	127.41°	-0.182 Å inter

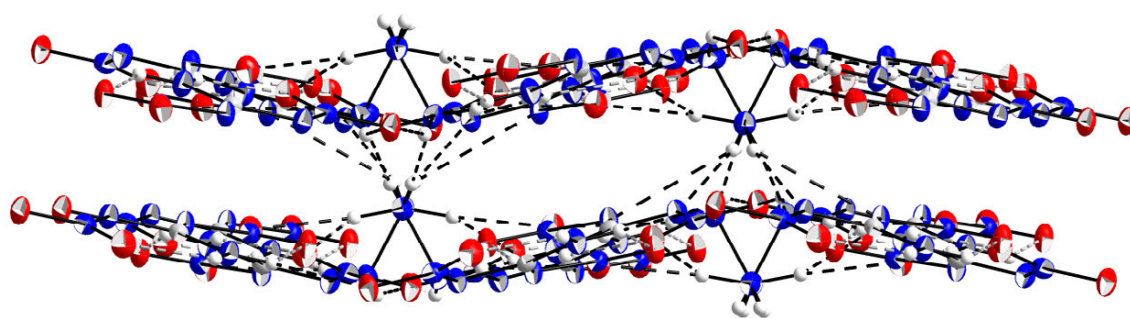
#### 2.2.4.2 Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidin (**HyDNQ**)

Geeignete Kristalle für die röntgenographische Untersuchung von Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidin (**HyDNQ**) konnten aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden, wobei darauf zu achten ist, dass schon nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur in Lösung eine Zersetzung des Dinitroguanidin-Systems in Folge eines nucleophilen Angriffs der freien Base zu beobachten ist. **HyDNQ** kristallisiert mit orthorhombischer Symmetrie in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.789 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 34 dargestellt, die Anordnung im Kristall findet sich in Abbildung 35 wieder. Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidin-Anions entspricht in sämtlichen Aspekten den zuvor präsentierten **ADNQ**. Betrachtet man die Anordnung von **HyDNQ** im Kristall als wellenförmige Schichtstruktur, so zeigt sich dass die Aminfunktion des Hydrazinium-Kations innerhalb dieser Schicht Wechselwirkungen zu den Nitrogruppen des N,N'-Dinitroguanidin-Anions aufbaut. Die Ammoniumfunktion des Hydrazins befindet sich hingegen außerhalb dieser Schichtstruktur und verursacht so aufgrund der in Tabelle 9 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen die

Krümmung aus einer planaren Schichtstruktur hin zu einer wellenförmigen Anordnung. Im Vergleich zu **ADNQ** existieren weitere Wechselwirkungen zwischen Ammonium- und Aminfunktion des Kations, was die höhere Kristalldichte erklärt. Die Nitrogruppen sind mit  $3.4(1)^\circ$  bzw.  $8.2(1)^\circ$  aus der Guanidinebene in Folge der Ausbildung der aufgeführten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verdreht.



**Abbildung 34:** Molekülstruktur von Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidat (**HyDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.313(2), C1–N2 1.364(2), C1–N3 1.372(2), N2–N4 1.336(2), N3–N5 1.343(2), N6–N7 1.448(2), N4–O1 1.245(2), N4–O2 1.256(2), N5–O3 1.249(2), N5–O4 1.244(2).



**Abbildung 35:** Wellenförmige Anordnung von Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidat (**HyDNQ**). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

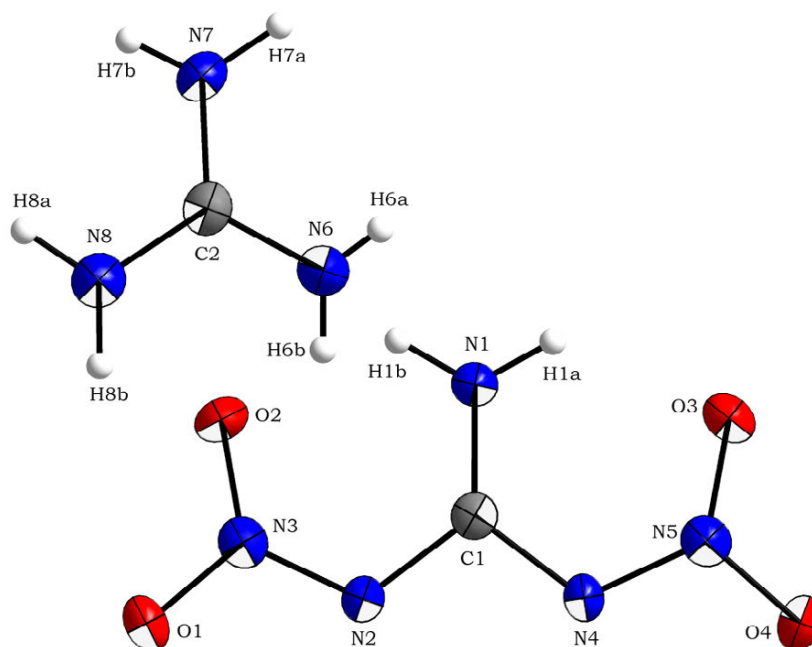


**Tabelle 9:** Wasserstoffbrückenbindungen in Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidinat (**HyDNQ**)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N1-H1a...O3	0.874 Å	1.917 Å	2.580 Å	131.50°	-0.803 Å intra
N1-H1b...O1	0.878 Å	1.982 Å	2.591 Å	125.32°	-0.738 Å intra
N7-H7b...N6	0.963 Å	1.944 Å	2.892 Å	167.73°	-0.806 Å inter
N7-H7a...N3	0.917 Å	2.024 Å	2.914 Å	163.12°	-0.726 Å inter
N7-H7c...O2	0.914 Å	2.032 Å	2.906 Å	159.55°	-0.688 Å inter
N6-H6a...O4	0.940 Å	2.120 Å	2.999 Å	155.08°	-0.600 Å inter
N6-H6b...O2	0.817 Å	2.281 Å	3.084 Å	167.98°	-0.439 Å inter
N1-H1b...O4	0.878 Å	2.360 Å	2.920 Å	121.57°	-0.360 Å inter
N7-H7c...O3	0.914 Å	2.535 Å	3.038 Å	115.13°	-0.185 Å inter

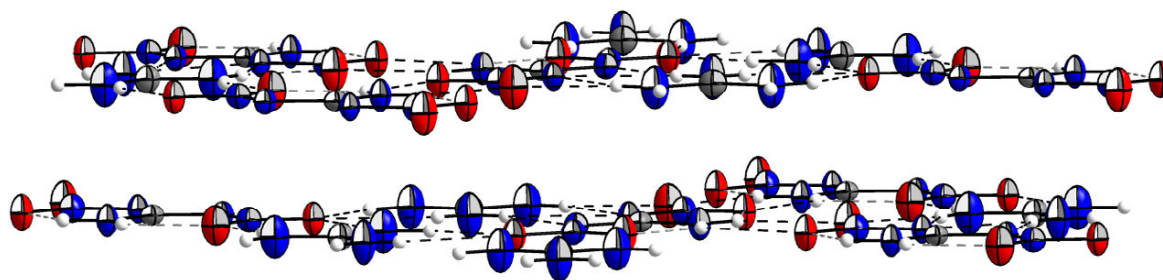
### 2.2.4.3 Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**GDNQ**)

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**GDNQ**) konnten aus einer Ethanol-Wasser-Mischung durch Umkristallisation erhalten werden. **GDNQ** zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.683 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 36 aufgezeigt, der schichtartige Aufbau der Kristallstruktur in Abbildung 37 und Abbildung 38 dargestellt.

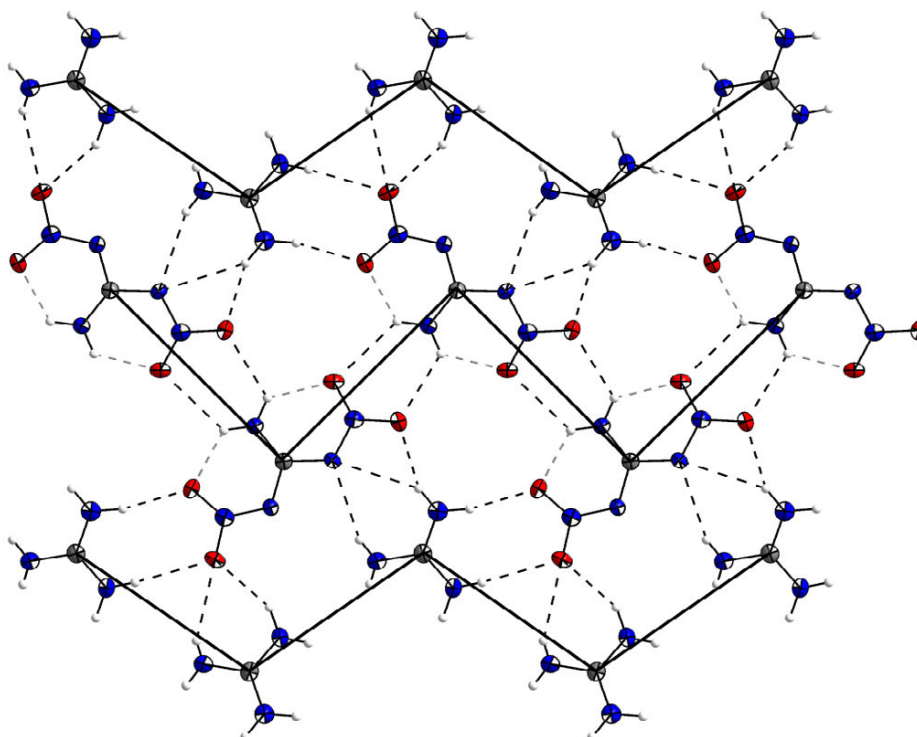


**Abbildung 36:** Molekülstruktur von Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**GDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1-N1 1.313(2), C1-N2 1.389(2), C1-N4 1.366(2), C2-N8 1.303(2), C2-N6 1.312(2), C2-N7 1.321(2), N2-N3 1.326(2), N4-N5 1.347(2), N3-O1 1.263(2), N3-O2 1.247(2), N5-O3 1.248(2), N5-O4 1.246(2).

Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidin-Anions entspricht in Bindungslängen und Bindungswinkeln den zuvor diskutierten Strukturen. Die C-N-Bindungslängen sind verglichen mit dem Guanidinium-Kation (1.301(1) Å bis 1.321(1) Å) verlängert. Während die Bindungswinkel im Guanidinium-Kation zwischen 118.6(1)° und 120.9(1)° betragen, werden im N,N'-Dinitroguanidin-Anion Winkel von 126.6(1)°, 126.8(1)° und 106.6(1)° gefunden. Aufgrund der planaren Struktur von Kation und Anion bildet sich eine Schichtstruktur aus. Die in Tabelle 10 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen wirken innerhalb der Schicht, wodurch die Nitrogruppen ideal planar bzgl. der Guanidineinheit sind. Der Abstand der Schichten zueinander wurde mit 3.046 Å bestimmt.



**Abbildung 37:** Schichtförmige Anordnung von Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (GDNQ), Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.



**Abbildung 38:** Wasserstoffbrückenbindungen von Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (GDNQ) in einer Schicht mit Zick-Zack-Struktur der N,N'-Dinitroguanidin-Einheiten, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

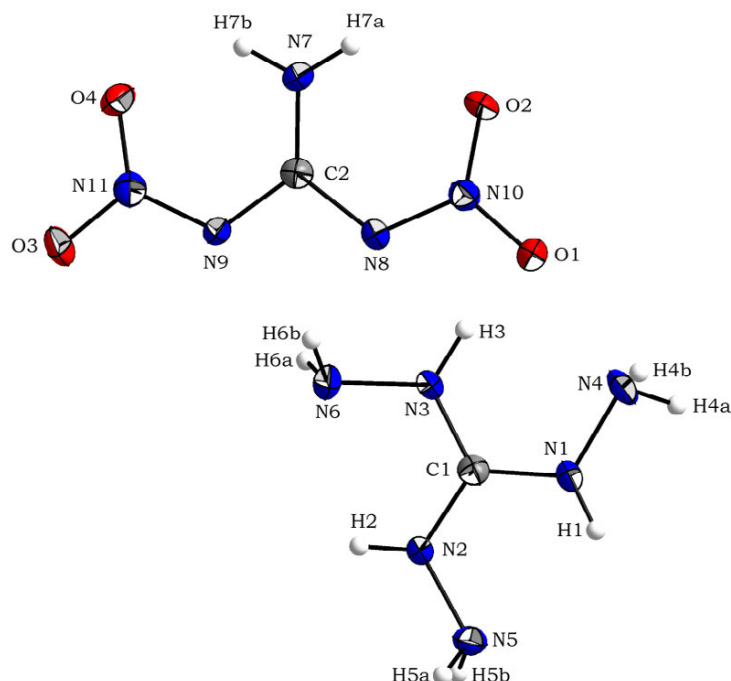
Zusätzlich zu den zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion existiert ein charakteristisches Strukturelement sämtlicher N,N'-Dinitroguanidin-Verbindungen. Durch den starken Elektronenzug der Nitrofunktionen zeigen die Dinitroguanidine dipolaren Charakter, was sich als Zick-Zack-Ketten innerhalb der Kristallstruktur äußert.

**Tabelle 10:** Wasserstoffbrückenbindungen in Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**GDNQ**)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N1-H1a...O3	0.892 Å	1.923 Å	2.567 Å	127.65°	-0.797 Å intra
N1-H1b...O2	0.886 Å	1.934 Å	2.558 Å	126.01°	-0.786 Å intra
N8-H8a...O2	0.896 Å	2.019 Å	2.899 Å	167.51°	-0.701 Å inter
N8-H8b...O4	0.853 Å	2.035 Å	2.842 Å	157.51°	-0.685 Å inter
N7-H7a...O1	0.928 Å	2.068 Å	2.915 Å	151.11°	-0.652 Å inter
N7-H7b...O1	0.815 Å	2.342 Å	3.155 Å	175.05°	-0.378 Å inter
N6-H6a...O1	0.704 Å	2.434 Å	3.072 Å	151.58°	-0.286 Å inter
N1-H1a...O4	0.892 Å	2.315 Å	2.928 Å	125.91°	-0.405 Å inter
N1-H1b...O3	0.886 Å	2.501 Å	3.117 Å	127.18°	-0.219 Å inter
N6-H6b...N4	0.791 Å	2.445 Å	3.201 Å	160.42°	-0.305 Å inter
N8-H8b...N4	0.853 Å	2.563 Å	3.314 Å	147.40°	-0.187 Å inter

#### 2.2.4.4 Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**TAGDNQ**)

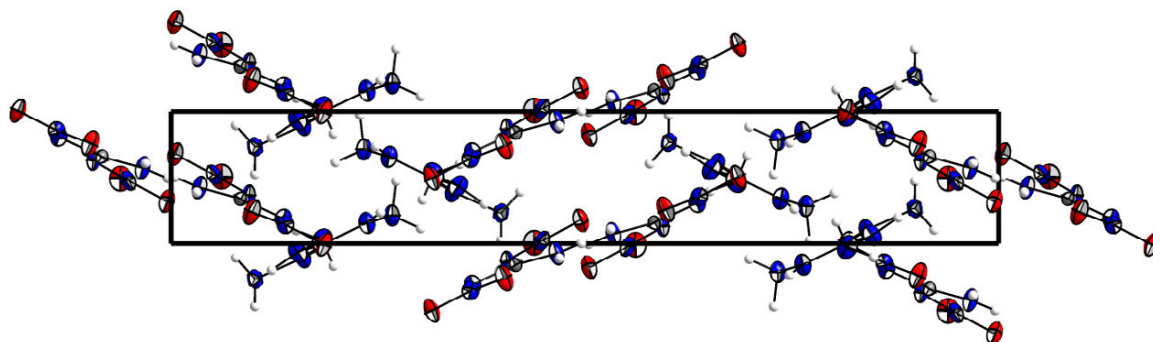
Zur röntgenographischen Untersuchung von Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**TAGDNQ**) konnten geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden. Ähnlich dem Hydrazinium-Salz ist darauf zu achten, dass eine Zersetzung schon nach kurzer Zeit auftritt. **TAGDNQ** zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pna2*(1) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.718 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 39 dargestellt, die Kristallstruktur in Abbildung 40 wiedergegeben. Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidin-Anions entspricht den zuvor diskutierten Strukturparametern anderer Salze. Die C-N-Bindungslängen des Anions sind durch den Elektronenzug der Nitrogruppen auf 1.367(1) Å bzw. 1.371(1) Å verlängert, während die N-N-Bindungslängen durch Konjugation auf 1.342(1) Å verkürzt werden. Bezüglich der zentralen Guanidineinheit sind die Nitrogruppen um 5.5(1)° bzw. 10.1(1)° in Folge der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen aus der Ebene verdreht. Die Aminfunktionen des Kations sind lediglich um 0.2(1)°, 1.7(1)° bzw. 4.1(1)° aus der Guanidinebene verdreht. Obgleich der Planarität von Kation und Anion, bewirkt die Einführung der zusätzlicher Aminfunktionen starke strukturelle Änderungen. Verglichen mit **GDNQ** wird die Schichtstruktur zu einem dreidimensionalen Netzwerk erweitert. Die Wechselwirkungen hierfür sind in Tabelle 11 wiedergegeben.



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**TAGDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–N7 1.324(3), C2–N8 1.371(2), C2–N9 1.367(2), C1–N1 1.322(3), C1–N2 1.333(2), C1–N3 1.324(3), N8–N10 1.342(2), N9–N11 1.342(2), N1–N4 1.425(2), N2–N5 1.418(2), N3–N6 1.413(2), N10–O1 1.249(2), N10–O2 1.253(2), N11–O3 1.244(2), N11–O4 1.251(2).

**Tabelle 11:** Wasserstoffbrückenbindungen in **TAGDNQ**

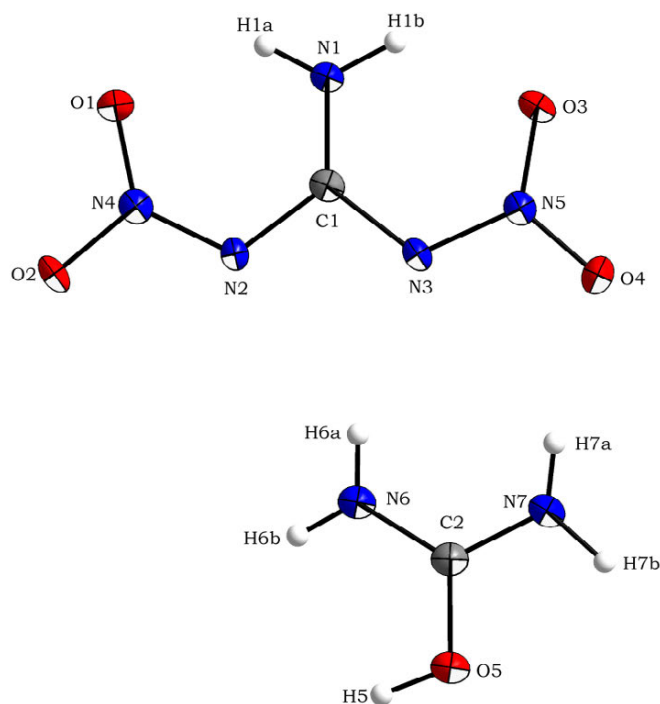
D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N7–H7b···O4	0.860 Å	1.956 Å	2.575 Å	127.90°	–0.764 Å intra
N7–H7a···O2	0.852 Å	1.979 Å	2.559 Å	124.32°	–0.741 Å intra
N3–H3···O1	0.909 Å	2.103 Å	2.966 Å	158.23°	–0.617 Å inter
N2–H2···O1	0.845 Å	2.195 Å	2.969 Å	152.22°	–0.525 Å inter
N5–H5a···O2	0.922 Å	2.227 Å	3.086 Å	154.64°	–0.493 Å inter
N1–H1···O3	0.856 Å	2.297 Å	2.968 Å	135.42°	–0.423 Å inter
N4–H4a···N9	0.923 Å	2.363 Å	3.259 Å	163.47°	–0.387 Å inter
N5–H5b···O4	0.849 Å	2.431 Å	3.249 Å	162.15°	–0.289 Å inter
N7–H7a···O3	0.852 Å	2.482 Å	3.060 Å	125.84°	–0.238 Å inter
N6–H6b···N8	0.852 Å	2.514 Å	3.246 Å	144.57°	–0.236 Å inter
N5–H5a···O4	0.922 Å	2.487 Å	2.881 Å	106.04°	–0.233 Å inter
N4–H4a···O3	0.923 Å	2.488 Å	3.217 Å	136.05°	–0.232 Å inter
N4–H4b···N6	0.806 Å	2.519 Å	3.073 Å	127.12°	–0.231 Å inter
N6–H6b···N9	0.852 Å	2.523 Å	3.346 Å	162.97°	–0.227 Å inter



**Abbildung 40:** Kristallstruktur von Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (**TAGDNQ**) entlang der kristallographischen *c*-Achse.

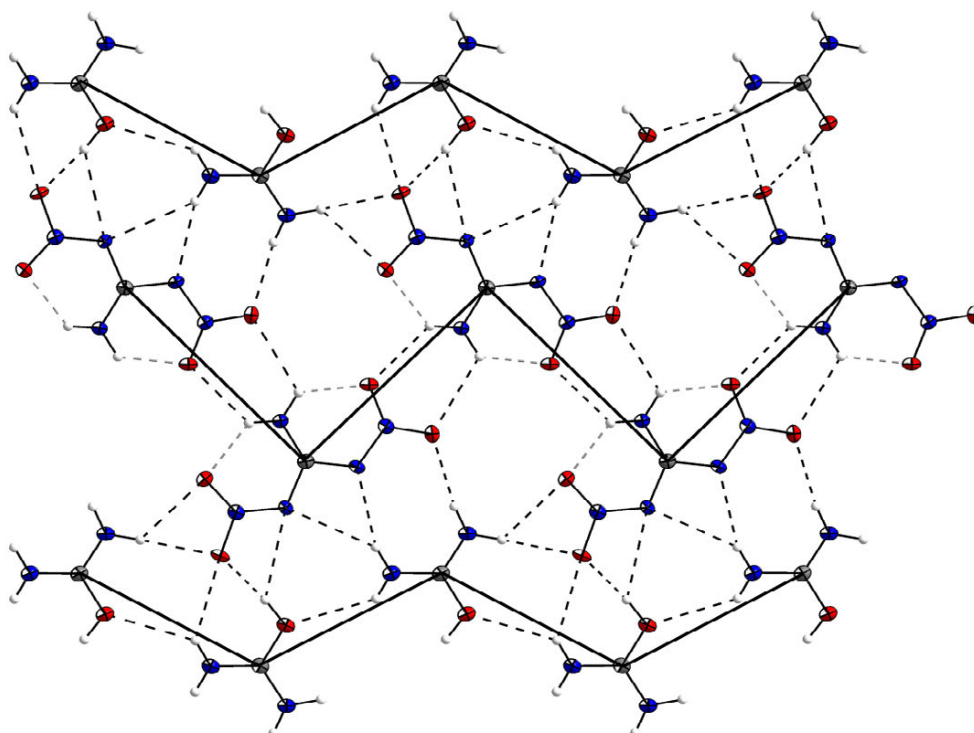
#### 2.2.4.5 Uronium-N,N'-dinitroguanidinat (**UDNQ**)

Geeignete Kristalle für die röntgenographische Untersuchung konnten durch Umkristallisation aus wässrigen Ethanol gewonnen werden. Uronium-N,N'-dinitroguanidinat (**UDNQ**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.769 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions stimmt mit bereits präsentierten Salzen weitestgehend überein. Die Anordnung im Kristall entspricht dem isosteren Guanidinium-Salz und bildet analog eine Schichtstruktur aus, wobei der Abstand zwischen den Schichten mit  $3.020 \text{ Å}$  bestimmt wurde. Die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb dieser Schicht sind grafisch in Abbildung 42 dargestellt und in Tabelle 12 aufgelistet.



**Abbildung 41:** Molekülstruktur von Uronium-N,N'-dinitroguanidinat (**UDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.306(3), C1–N2 1.386(3), C1–N3 1.367(3), C2–N6 1.311(3), C2–N7 1.306(3), C2–O5 1.308(3), N2–N4 1.322(2), N3–N5 1.359(2), N5–O3 1.241(2), N5–O4 1.237(2), N4–O1 1.239(2), N4–O2 1.280(2).

Verglichen mit **GDNQ** erfährt die Kristalldichte durch Einführung des Sauerstoffs ins Kation eine drastische Erhöhung, was im Zusammenhang mit der gerichteten Wasserstoffbrückenbindung O5–H5 $\cdots$ O2 steht.



**Abbildung 42:** Wasserstoffbrückenbindungen von Uronium-N,N'-dinitroguanidinat (**UDNQ**) innerhalb einer Schicht, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

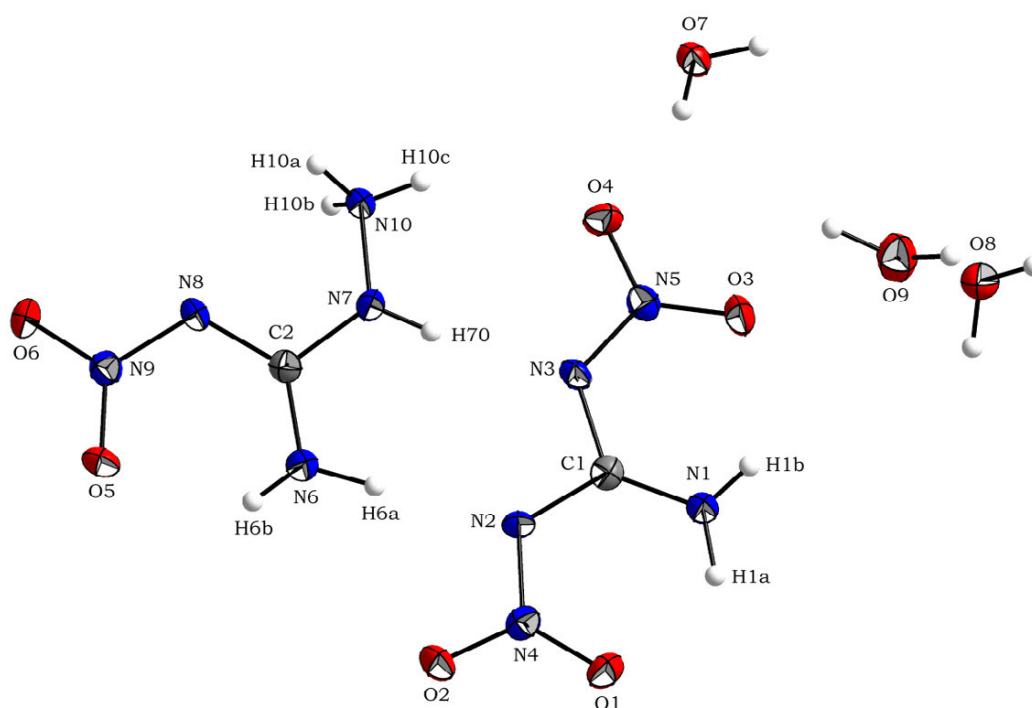
**Tabelle 12:** Wasserstoffbrückenbindungen in Uronium-N,N'-dinitroguanidinat (**UDNQ**)

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma vdW \text{ Radien})$	
N1–H1a $\cdots$ O1	0.844 Å	1.941 Å	2.574 Å	130.97°	–0.779 Å	intra
N1–H1b $\cdots$ O3	0.928 Å	1.880 Å	2.555 Å	127.66°	–0.840 Å	intra
O5–H5 $\cdots$ O2	0.889 Å	1.705 Å	2.591 Å	173.97°	–1.015 Å	inter
N7–H7a $\cdots$ O4	0.823 Å	2.089 Å	2.907 Å	172.06°	–0.631 Å	inter
N7–H7b $\cdots$ O2	0.931 Å	2.167 Å	3.097 Å	178.55°	–0.553 Å	inter
N6–H6a $\cdots$ N3	0.824 Å	2.279 Å	3.075 Å	162.84°	–0.471 Å	inter
N1–H1a $\cdots$ O3	0.844 Å	2.280 Å	2.902 Å	130.84°	–0.440 Å	inter
N7–H7b $\cdots$ O1	0.931 Å	2.395 Å	3.028 Å	125.15°	–0.325 Å	inter
N6–H6b $\cdots$ O2	0.826 Å	2.424 Å	3.058 Å	134.25°	–0.296 Å	inter
N1–H1b $\cdots$ O4	0.928 Å	2.476 Å	3.027 Å	118.14°	–0.244 Å	inter
N6–H6b $\cdots$ O5	0.826 Å	2.504 Å	3.156 Å	136.74°	–0.216 Å	inter
O5–H5 $\cdots$ N2	0.889 Å	2.609 Å	3.248 Å	129.57°	–0.141 Å	inter
N6–H6a $\cdots$ N2	0.824 Å	2.632 Å	3.338 Å	144.55°	–0.118 Å	inter



### 2.2.4.6 1-Ammonium-2-nitroguanidin-*N,N'*-dinitroguanidinat · 2.5 H<sub>2</sub>O (ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O)

Geeignete Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung von 1-Ammonium-2-nitroguanidin-*N,N'*-dinitroguanidinat · 2.5 H<sub>2</sub>O (**ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O**) konnten aus heißer wässriger Lösung erhalten werden<sup>‡</sup>. **ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O** zeigt triklin Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.705 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 43 dargestellt, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 44 wiedergegeben. Während die Positionen der Hydratwasser von O7 und O8 vollständig besetzt sind, ist O9, sowie die dazugehörigen Wasserstoffatome H9a und H9b, nur halbbesetzt.

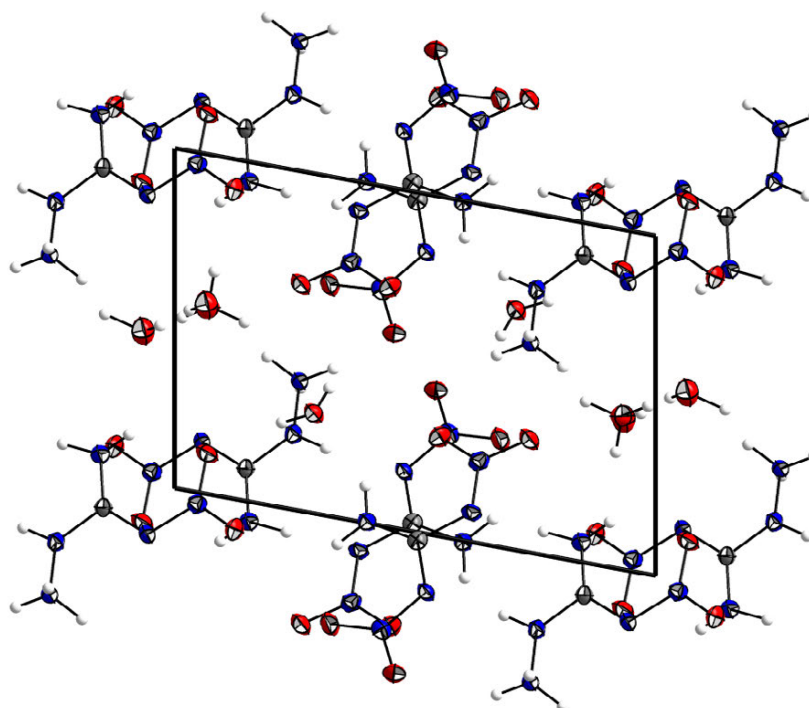


**Abbildung 43:** Molekülstruktur von **ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.311(1), C1–N2 1.362(1), C1–N3 1.373(1), C2–N6 1.310(1), C2–N7 1.353(1), C2–N8 1.354(1), N2–N4 1.344(1), N3–N5 1.336(1), N8–N9 1.345(1), N7–N10 1.423(1), N4–O1 1.241(1), N4–O2 1.238(1), N5–O3 1.247(1), N5–O4 1.252(1), N9–O5 1.247(1), N9–O6 1.241(1).

Die Struktur des *N,N'*-Dinitroguanidinat-Anions stimmt mit den bereits präsentierten Salzen überein. Nachfolgend wird die Struktur des 1-Ammonium-2-nitroguanidin-Kations mit der des *N,N'*-Dinitroguanidinat-Anions verglichen. Die C–N-Bindungslängen zur NH<sub>2</sub>-Funktion sind mit 1.311(1) Å bzw. 1.310(1) Å deutlich verkürzt gegenüber den anderen C–N-Bindungslängen, welche für das Kation mit 1.353(1) Å bzw. 1.354(1) Å und für das Anion mit 1.362(1) Å bzw. 1.373(1) Å gefunden werden. Verglichen mit den N–N-Bindungslängen der Nitramine, welche Bindungslängen zwischen 1.345(1) Å bis 1.373(1) Å annehmen und

<sup>‡</sup> Für die gute Zusammenarbeit bei der Synthese und Charakterisierung von **ANGDNQ** sei Dipl.-Chem. Nico Fischer an dieser Stelle gedankt.

daher zwischen Einfach- und Doppelbindung einzustufen sind, ist die N7–N10-Bindung auf 1.423(1) Å verlängert und entspricht einer Einfachbindung, wie sie aus Systemen mit N<sub>a</sub>(pyramidal) und N<sub>b</sub>(planar) bekannt ist<sup>[14]</sup>. Die N–C–N-Bindungswinkel um das N,N'-Dinitroguanidin-Anion betragen 128.2(1)°, 126.3(1)° bzw. 105.5(1)°, wobei zwei sechsgliedrige Ringstrukturen ausgebildet werden. Für das Kation beträgt der N–C–N-Bindungswinkel bzgl. der sechsgliedrigen Ringstruktur 130.1(1)°, während die anderen Winkel mit 116.2(1)° bzw. 113.7(1)° für das Guanidinsystem typische Werte annehmen. Die Nitrogruppen sind für das Anion mit 5.1(1)° bzw. 6.6(1)° aus der Guanidinebene verdreht, während für das Kation die Verdrehung 5.2(1)° beträgt. Eine weiterführende Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen von **ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O** entfällt, da bei der Strukturverfeinerung die Position der Wasserstoffatome berechnet wurde.



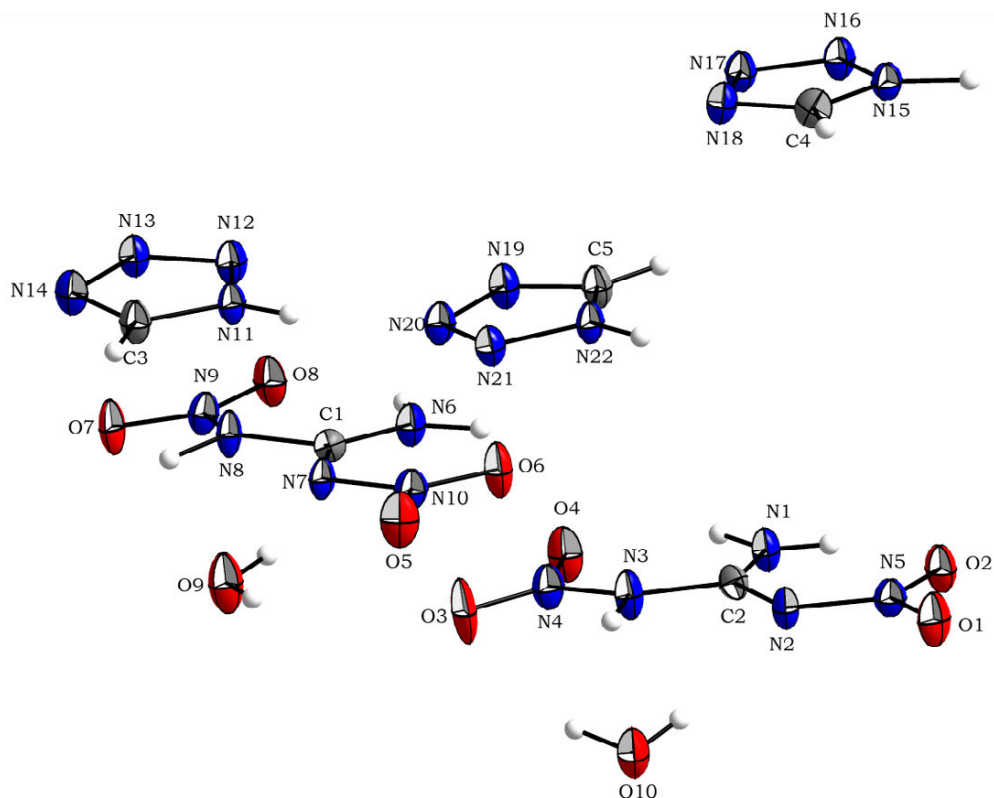
**Abbildung 44:** Kristallstruktur von **ANGDNQ · 2.5 H<sub>2</sub>O** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

#### 2.2.4.7 *Tris-1H-tetrazol-bis(N,N'-dinitroguanidin) Dihydrat (3 Tz 2 DNQ 2 H<sub>2</sub>O)*

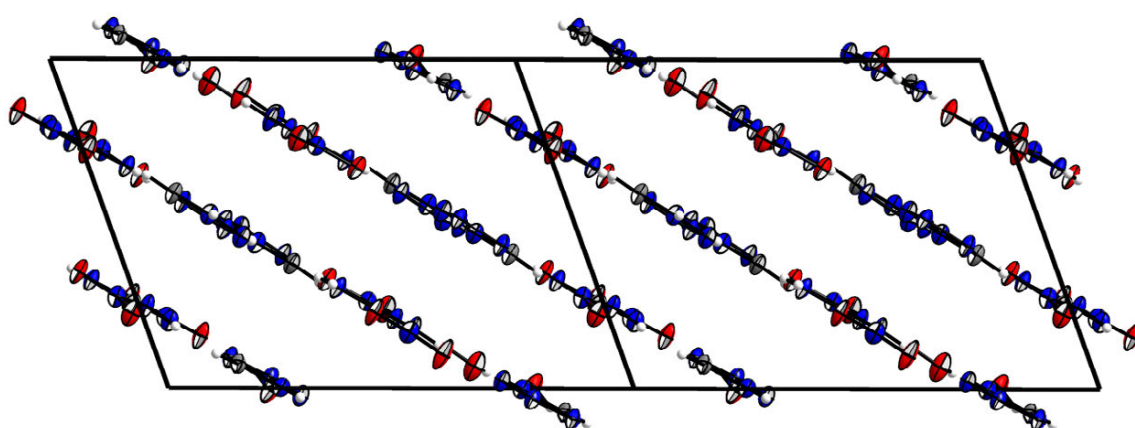
Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten aus wässrigem Ethanol erhalten werden. Für das 1*H*-Tetrazol-System wurde ein Cokristallat aus drei Teilen Tetrazol, zwei Teilen N,N'-Dinitroguanidin und zwei Teilen Wasser gefunden. Dieses zeigt triklin Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.748 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 45 dargestellt, die Kristallstruktur in Abbildung 46 wiedergegeben. Da es sich bei Tris-1*H*-tetrazol-bis(N,N'-dinitroguanidin) Dihydrat um ein Cokristallat mit **DNQ** als freier Säure handelt, ist der Unterschied zwischen den C–N-



Bindungslängen aufgrund der geringeren Konjugation stärker ausgeprägt. Die Werte hierfür wurden mit 1.343(1) Å bzw. 1.345(1) Å für die Nitriminfunktion und 1.383(1) Å bzw. 1.392(1) Å für die primäre Nitraminfunktion gefunden.



**Abbildung 45:** Molekülstruktur von Tris-1*H*-tetrazol-bis(*N,N'*-dinitroguanidin) Dihydrat (**3 Tz 2 DNQ 2 H<sub>2</sub>O**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–N1 1.299(1), C1–N6 1.300(1), C2–N3 1.383(1), C1–N8 1.392(1), C2–N2 1.343(1), C1–N7 1.345(1), N2–N5 1.353(1), N7–N10 1.352(1), N3–N4 1.374(1), N8–N9 1.368(1), N5–O1 1.239(1), N5–O2 1.247(1), N10–O5 1.235(1), N10–O6 1.238(1), N4–O3 1.215(1), N4–O4 1.218(1), N9–O7 1.224(1), N9–O8 1.226(1).



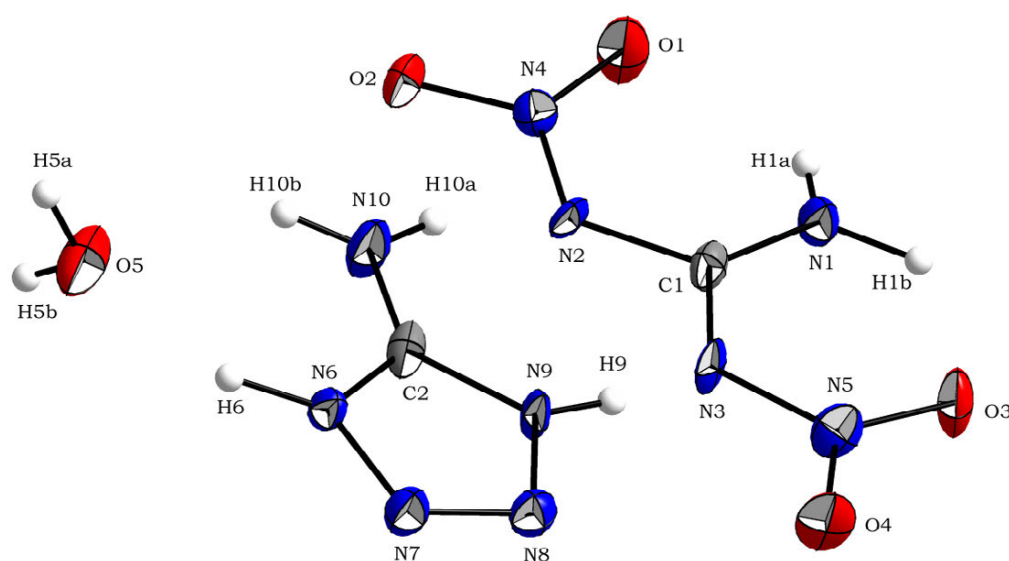
**Abbildung 46:** Kristallstruktur von Tris-1*H*-tetrazol-bis(*N,N'*-dinitroguanidin) Dihydrat (**3 Tz 2 DNQ 2 H<sub>2</sub>O**) entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die Abweichung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene beträgt für das primäre Nitramin 4.8(1)° bzw. 11.4(1)°, während die Verdrehung der Nitrogruppe der Nitriminfunktion lediglich 2.7(1)° bzw. 4.0(1)° beträgt. Da bei der Strukturverfeinerung die Positionen der

Wasserstoffatome berechnet wurden, entfällt eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen.

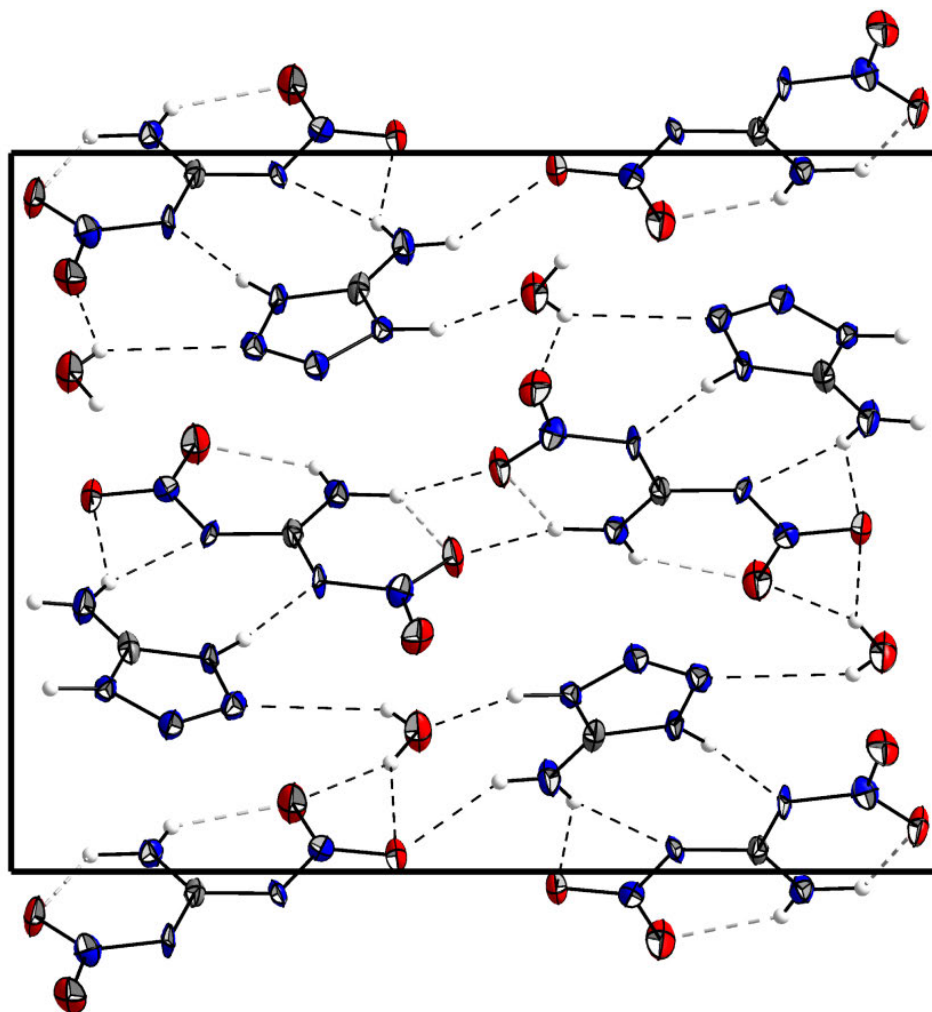
#### 2.2.4.8 5-Aminotetrazolium-*N,N'*-dinitroguanidinat Monohydrat (**ATDNQ** · $\text{H}_2\text{O}$ )

Zur strukturellen Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle durch Umkristallisation aus heißer Ethanol-Wasser-Mischung gewonnen werden. 5-Aminotetrazolium-*N,N'*-dinitroguanidinat Monohydrat (**ATDNQ** ·  $\text{H}_2\text{O}$ ) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $Pna2(1)$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.782 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 47 dargestellt, die Anordnung im Kristall mitsamt den auftretenden Wechselwirkungen ist in Abbildung 48 wiedergegeben.



**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **ATDNQ** ·  $\text{H}_2\text{O}$ . Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.317(6), C1–N2 1.372(4), C1–N3 1.345(5), C2–N10 1.308(6), C2–N6 1.333(6), C2–N9 1.340(4), N2–N4 1.344(5), N3–N5 1.353(4), N6–N7 1.372(4), N8–N9 1.364(4), N7–N8 1.283(4), N4–O1 1.248(5), N4–O2 1.250(3), N5–O3 1.247(4), N5–O4 1.238(4).

Die Struktur des *N,N'*-Dinitroguanidat-Anions entspricht bzgl. sämtlichen Strukturparametern den bereits präsentierten Salzen. Da der Tetrazol-Rest ebenfalls elektronenziehend wirkt, ist auch im 5-Aminotetrazolium-Kation die C2–N10-Bindung signifikant gegenüber den weiteren C–N-Bindungslängen verkürzt. Die Verdrehung der Nitrogruppen innerhalb des *N,N'*-Dinitroguanidat-Anions relativ zur Guanidinebene beträgt  $3.1(3)^\circ$  bzw.  $2.1(4)^\circ$  und ist ein Resultat der ausgebildeten klassischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nitrogruppe und Aminfunktion des 5-Aminotetrazoliums, sowie dem eingelagerten Wassermolekül. Sämtliche identifizierte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.



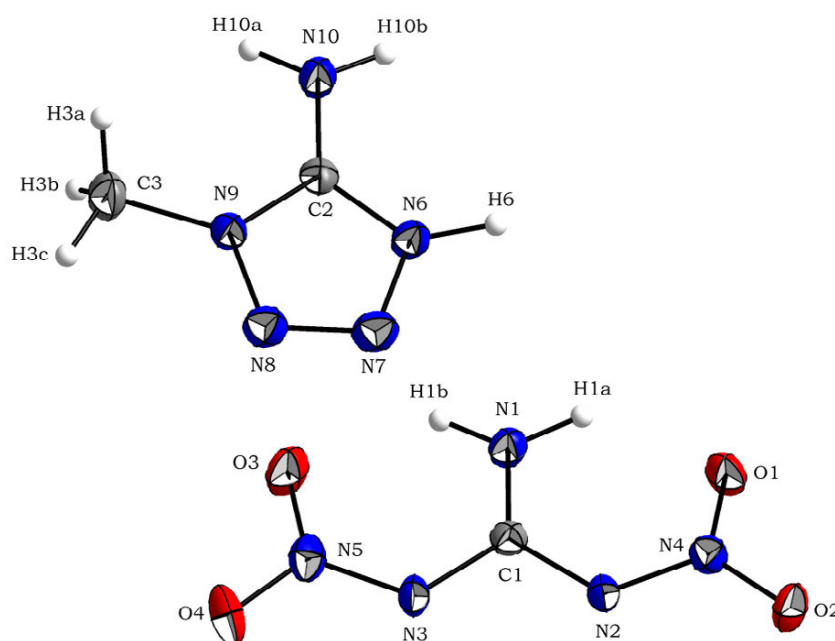
**Abbildung 48:** Kristallstruktur von **ATDNQ · H<sub>2</sub>O** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gebrochen grau, intermolekulare gebrochen schwarz dargestellt.

**Tabelle 13:** Wasserstoffbrückenbindungen in **ATDNQ · H<sub>2</sub>O**

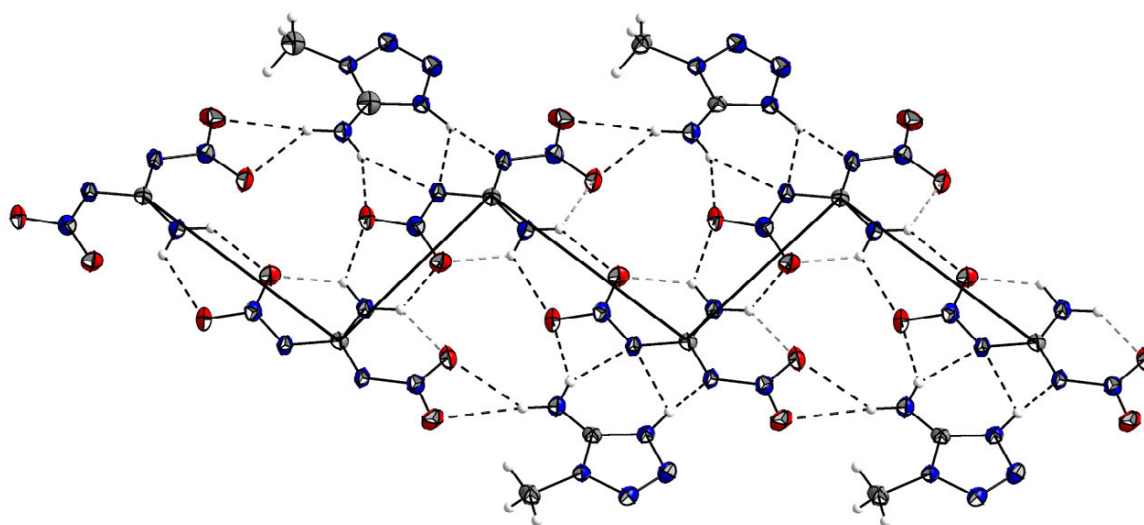
D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)	
N1–H1a···O1	0.691 Å	2.065 Å	2.592 Å	133.81°	–0.655 Å	intra
N1–H1b···O3	1.002 Å	1.969 Å	2.591 Å	117.70°	–0.751 Å	intra
N6–H6···O5	0.997 Å	1.734 Å	2.677 Å	156.28°	–0.986 Å	inter
N9–H9···N3	0.841 Å	1.921 Å	2.756 Å	171.80°	–0.829 Å	inter
O5–H5a···O1	0.938 Å	2.023 Å	2.899 Å	154.83°	–0.697 Å	inter
N10–H10b···O2	0.839 Å	2.098 Å	2.833 Å	146.04°	–0.622 Å	inter
N1–H1b···O3	1.002 Å	2.106 Å	2.975 Å	143.93°	–0.614 Å	inter
N10–H10a···N2	0.859 Å	2.165 Å	2.977 Å	157.76°	–0.585 Å	inter
O5–H5b···O4	0.718 Å	2.332 Å	2.792 Å	123.32°	–0.388 Å	inter
N10–H10a···O2	0.859 Å	2.351 Å	3.086 Å	143.86°	–0.369 Å	inter
O5–H5a···O2	0.938 Å	2.534 Å	3.374 Å	149.12°	–0.186 Å	inter
O5–H5b···N8	0.718 Å	2.578 Å	3.168 Å	141.00°	–0.172 Å	inter

### 2.2.4.9 1-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (1MATDNQ)

Zur röntgenographischen Untersuchung von 1-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**1MATDNQ**) konnten geeignete Einkristalle aus wässrigem Ethanol gewonnen werden. Die Verbindung zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.707 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 49 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 50 wiedergegeben.



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von 1-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**1MATDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.305(2), C1–N2 1.365(2), C1–N3 1.369(2), C2–N6 1.335(2), C2–N9 1.336(2), C2–N10 1.316(2), C3–N9 1.465(2), N2–N4 1.344(2), N3–N5 1.342(2), N6–N7 1.362(2), N8–N9 1.364(2), N7–N8 1.278(2), N4–O1 1.243(2), N4–O2 1.249(2), N5–O3 1.251(2), N5–O4 1.243(2).



**Abbildung 50:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Schicht von 1-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**1MATDNQ**).

Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidin-Anions ist mit den bereits diskutierten Strukturparametern in Übereinstimmung und zeigt keinerlei Besonderheiten. Durch die Einführung der Methylgruppe ins Kation wird die Kristalldichte negativ beeinflusst, da diese keinerlei Interaktionen innerhalb der Schichtstruktur eingeht. Verglichen mit **GDNQ** oder **UDNQ** zeigt **1MATDNQ** keine ideal planare Schichtstruktur, was sich in den minimalen Verdrehungen der Nitrofunktion von  $4.0(1)^\circ$  bzw.  $2.7(2)^\circ$  aus der Guanidinebene widerspiegelt. Sämtliche identifizierte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

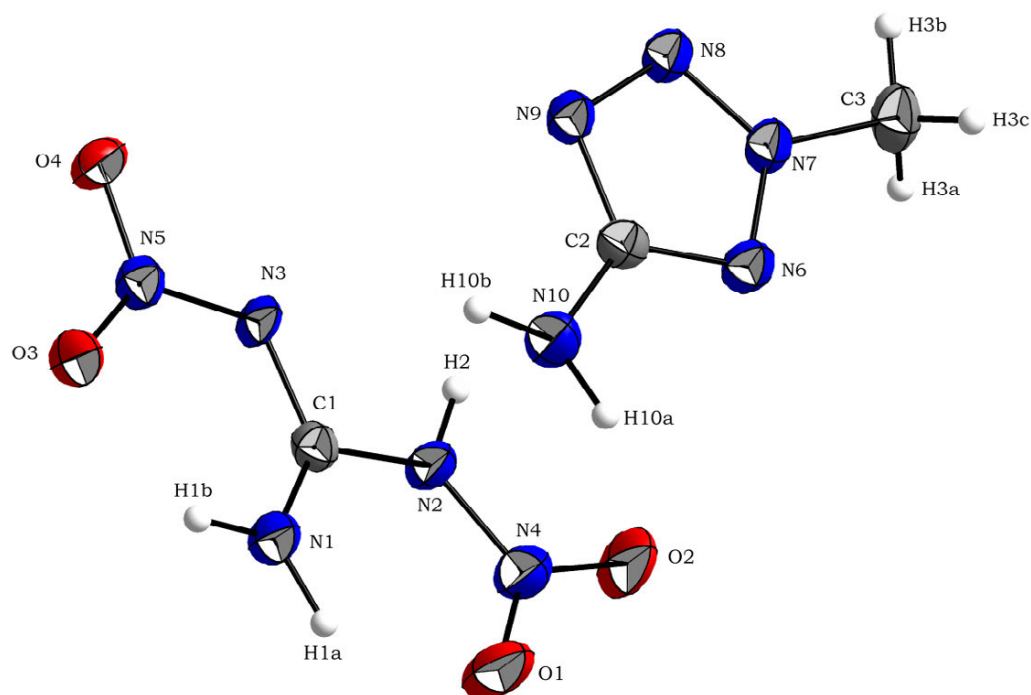
**Tabelle 14:** Wasserstoffbrückenbindungen in **1MATDNQ**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$
N1–H1a $\cdots$ O1	0.979 Å	1.851 Å	2.549 Å	125.61°	–0.869 Å intra
N1–H1b $\cdots$ O3	0.887 Å	1.937 Å	2.583 Å	128.33°	–0.783 Å intra
N6–H6 $\cdots$ N3	1.021 Å	1.708 Å	2.728 Å	176.26°	–1.042 Å inter
N10–H10b $\cdots$ N2	0.881 Å	2.225 Å	3.045 Å	154.75°	–0.525 Å inter
N1–H1b $\cdots$ O1	0.887 Å	2.345 Å	2.826 Å	114.07°	–0.375 Å inter
N1–H1a $\cdots$ O2	0.979 Å	2.356 Å	3.118 Å	134.07°	–0.364 Å inter
N10–H10a $\cdots$ O3	0.887 Å	2.356 Å	3.001 Å	129.74°	–0.364 Å inter
N10–H10a $\cdots$ O4	0.887 Å	2.366 Å	3.250 Å	175.14°	–0.354 Å inter
N10–H10b $\cdots$ O2	0.881 Å	2.434 Å	3.206 Å	146.52°	–0.286 Å inter
N6–H6 $\cdots$ N2	1.021 Å	2.580 Å	3.273 Å	124.87°	–0.170 Å inter

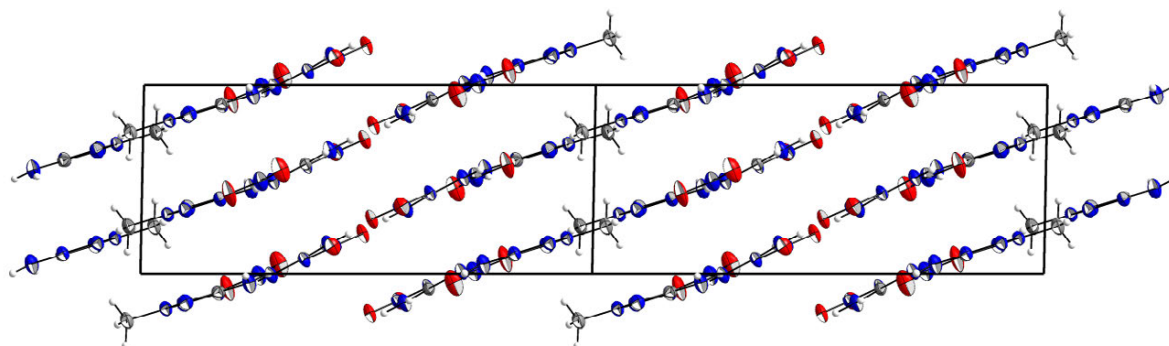
#### 2.2.4.10 2-Methyl-5-aminotetrazol · N,N'-Dinitroguanidin (2MAT · DNQ)

Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung konnten aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden, wobei lediglich ein Cokristallisat aus 2-Methyl-5-aminotetrazol und N,N'-Dinitroguanidin gefunden wurde. Dieses zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.680 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 51 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 52 wiedergegeben.

Verglichen mit **1MATDNQ** sind die C–N-Bindungslängen für das Cokristallisat **2MAT · DNQ** deutlich unterschiedlich und nehmen Werte von  $1.353(2) \text{ Å}$  für die Nitrimfunktion bzw.  $1.386(2) \text{ Å}$  für die primäre Nitraminfunktion an. Die Nitrogruppen sind mit  $6.7(1)^\circ$  bzw.  $5.2(1)^\circ$  aus der Guanidinebene verdreht, was eine Konsequenz der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen ist und zu einer nicht idealen schichtartigen Anordnung im Kristall führt. Wie in Abbildung 53 aufgezeigt wird, tritt die für N,N'-Dinitroguanidin-Systeme charakteristische Ausbildung einer Zik-Zak-Kette, auch für das Cokristallisat in Erscheinung. Versuche über Methathesereaktion 2-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidin darzustellen lieferten stets das Cokristallisat.



**Abbildung 51:** Molekülstruktur von 2-Methyl-5-aminotetrazol · N,N'-Dinitroguanidin (**2MAT · DNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.298(2), C1–N2 1.386(2), C1–N3 1.353(2), C2–N10 1.358(2), C2–N6 1.333(2), C2–N9 1.355(2), N2–N4 1.359(2), N3–N5 1.359(2), N4–O1 1.229(2), N4–O2 1.223(2), N5–O3 1.242(2), N5–O4 1.242(2).

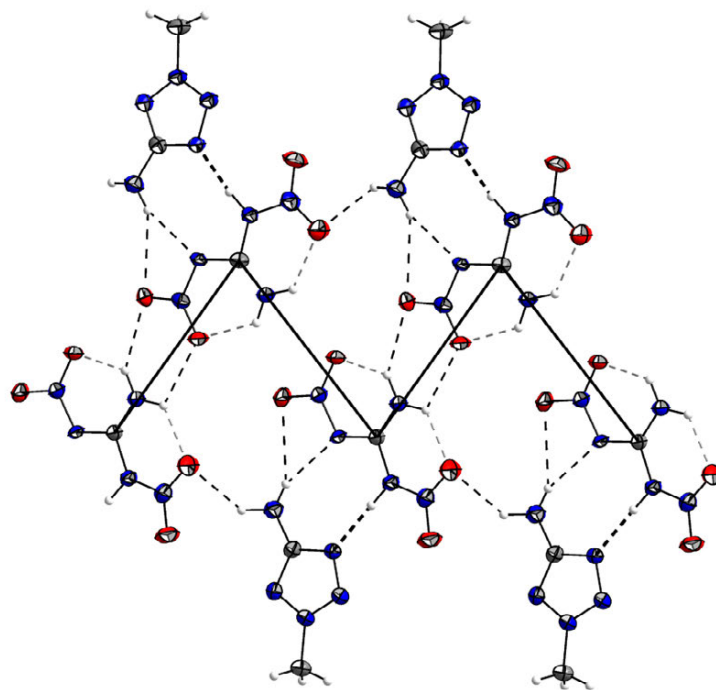


**Abbildung 52:** Erweiterte Kristallstruktur von 2-Methyl-5-aminotetrazol · N,N'-Dinitroguanidin (**2MAT · DNQ**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

**Tabelle 15:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb von **2MAT · DNQ**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N1–H1a⋯O1	0.948 Å	1.929 Å	2.614 Å	127.20°	–0.791 Å intra
N1–H1b⋯O3	0.891 Å	1.944 Å	2.579 Å	126.85°	–0.776 Å intra
N2–H2⋯N9	0.951 Å	1.826 Å	2.772 Å	172.56°	–0.924 Å inter
N10–H10b⋯N3	0.879 Å	2.244 Å	3.080 Å	158.80°	–0.506 Å inter
N10–H10a⋯O1	0.962 Å	2.255 Å	3.060 Å	140.59°	–0.465 Å inter
N1–H1b⋯O4	0.891 Å	2.289 Å	3.002 Å	136.87°	–0.431 Å inter
N1–H1a⋯O3	0.948 Å	2.379 Å	2.886 Å	113.10°	–0.341 Å inter
N10–H10b⋯O4	0.879 Å	2.516 Å	3.285 Å	146.54°	–0.204 Å inter

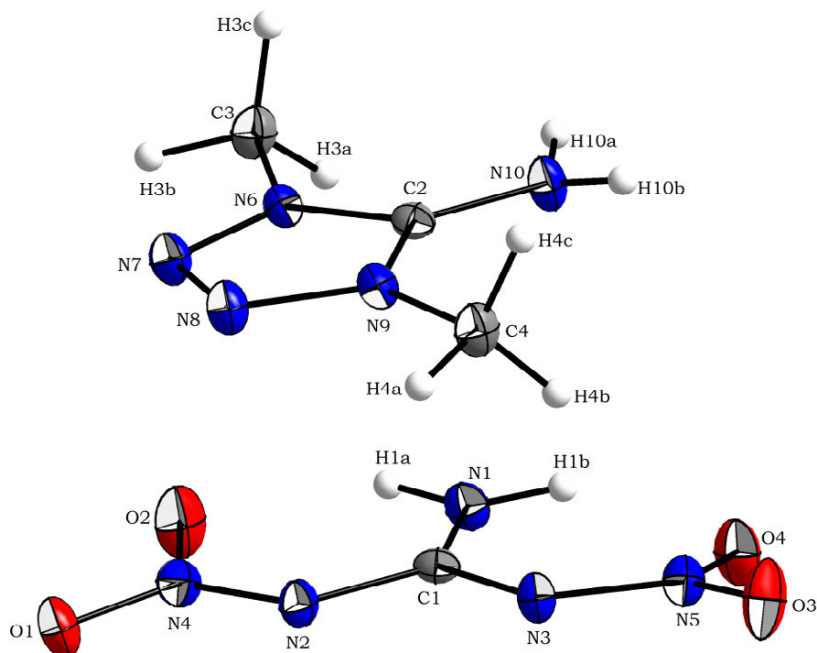




**Abbildung 53:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2-Methyl-5-aminotetrazol · N,N'-Dinitroguanidin (**2MAT · DNQ**), intramolekulare Wechselwirkungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wechselwirkung sind schwarz gebrochen dargestellt.

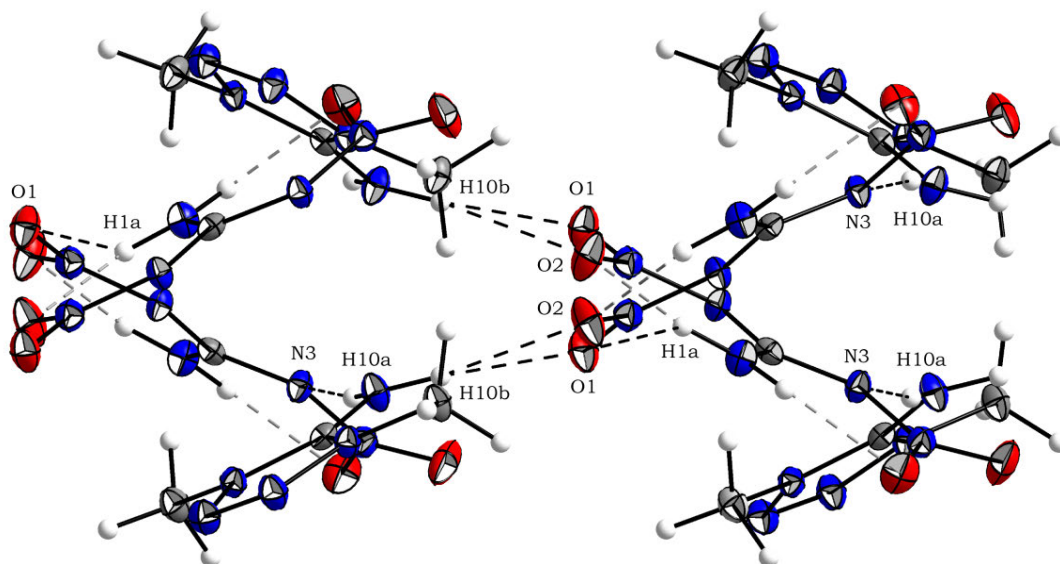
#### 2.2.4.11 1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DMATDNQ**)

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus wässriger Ethanol-Lösung erhalten werden.



**Abbildung 54:** Molekülstruktur von 1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DMATDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.313(2), C1–N2 1.374(2), C1–N3 1.369(2), C2–N6 1.341(2), C2–N9 1.335(2), C2–N10 1.322(2), C3–N6 1.455(2), C4–N9 1.461(2), N2–N4 1.334(2), N3–N5 1.352(2), N6–N7 1.364(2), N8–N9 1.365(2), N7–N8 1.279(2), N4–O1 1.242(2), N4–O2 1.260(2), N5–O3 1.231(2), N5–O4 1.250(2).

1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DMATDNQ**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Kristalldichte von  $1.627 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 54 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 55 wiedergegeben. Die Einführung einer weiteren Methylgruppe ins Kation führt zu einer drastischen Strukturveränderung. Der sterische Anspruch der Methylgruppen und die Unfähigkeit Wechselwirkungen mit dem N,N'-Dinitroguanidin-System einzugehen, verringert die Kristalldichte im Vergleich zu **ATDNQ · H<sub>2</sub>O** um  $0.155 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene beträgt  $3.5(1)^\circ$  bzw.  $11.3(1)^\circ$  und ist eine Folge der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nitrofunktion und NH<sub>2</sub>-Funktion des 1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-Kations. Die für das N,N'-Dinitroguanidin-Anion charakteristischen sechsgliedrigen Ringstrukturen werden mit systemtypischen Abständen und Winkeln gefunden und sind neben den intermolekular auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 16 zusammengefasst.



**Abbildung 55:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DMATDNQ**) mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

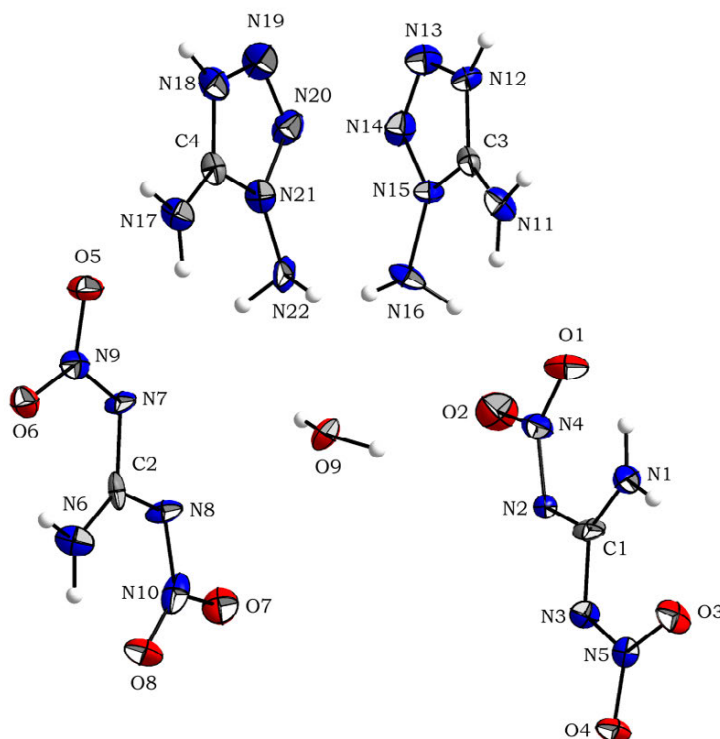
**Tabelle 16:** Wasserstoffbrückenbindungen in **DMATDNQ**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)	
N1–H1a···O2	0.910 Å	1.918 Å	2.588 Å	128.95°	–0.802 Å	intra
N1–H1b···O4	0.888 Å	1.923 Å	2.587 Å	130.18°	–0.797 Å	intra
N10–H10a···N3	0.909 Å	2.139 Å	3.041 Å	171.55°	–0.611 Å	inter
N10–H10b···O2	0.894 Å	2.168 Å	3.053 Å	170.48°	–0.552 Å	inter
N10–H10b···O1	0.894 Å	2.439 Å	3.112 Å	132.37°	–0.281 Å	inter
N1–H1a···O1	0.910 Å	2.464 Å	3.101 Å	127.32°	–0.256 Å	inter



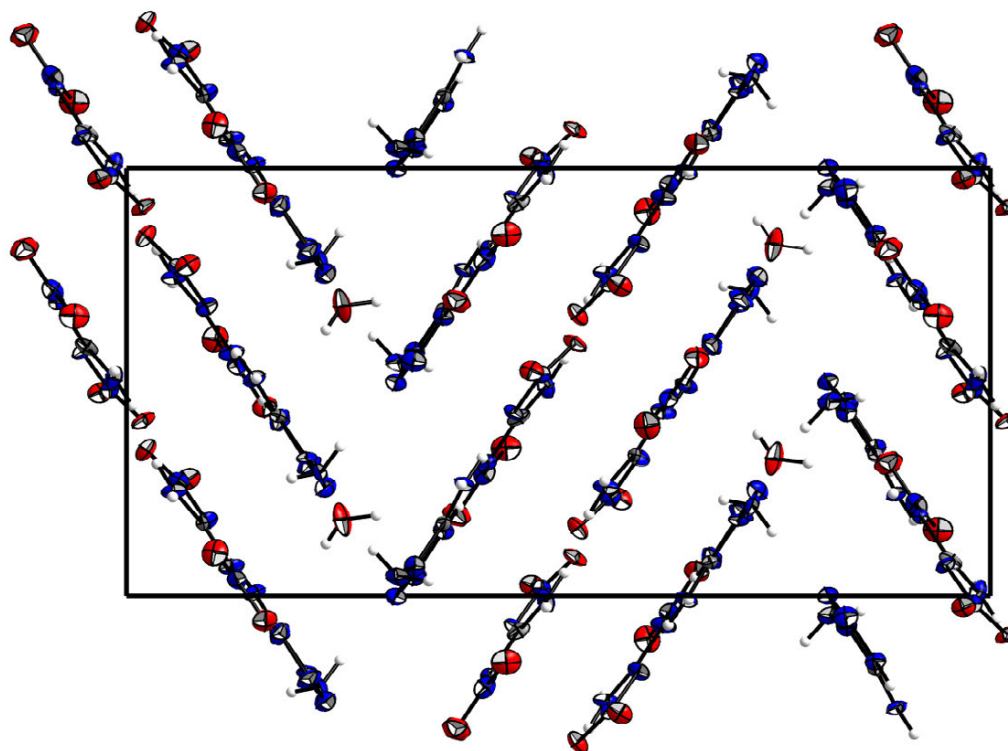
### 2.2.4.12 1,5-Diaminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat · Hemihydrat (DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O)

Zur Bestimmung der Molekülstruktur von 1,5-Diaminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O**) konnten geeignete Einkristalle durch Diffusionskristallisation aus Ethanol-Diethylether erhalten werden. **DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O** zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pna*2(1) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten zusammensetzt. Die Kristalldichte wurde mit 1.729 g cm<sup>-3</sup> bei einer Messtemperatur von 173(2) K bestimmt. Die asymmetrische Einheit von **DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O** ist in Abbildung 56 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 57 wiedergegeben.



**Abbildung 56:** Molekülstruktur von 1,5-Diaminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.286(1), C2–N6 1.306(1), C1–N2 1.392(1), C1–N3 1.355(1), C2–N7 1.406(1), C2–N8 1.349(1), N2–N4 1.320(1), N3–N5 1.330(1), N7–N9 1.357(1), N8–N10 1.354(1), N4–O1 1.245(4), N4–O2 1.268(4), N5–O3 1.243(3), N5–O4 1.263(3), N9–O5 1.240(1), N9–O6 1.249(1), N10–O7 1.241(1), N10–O8 1.258(1).

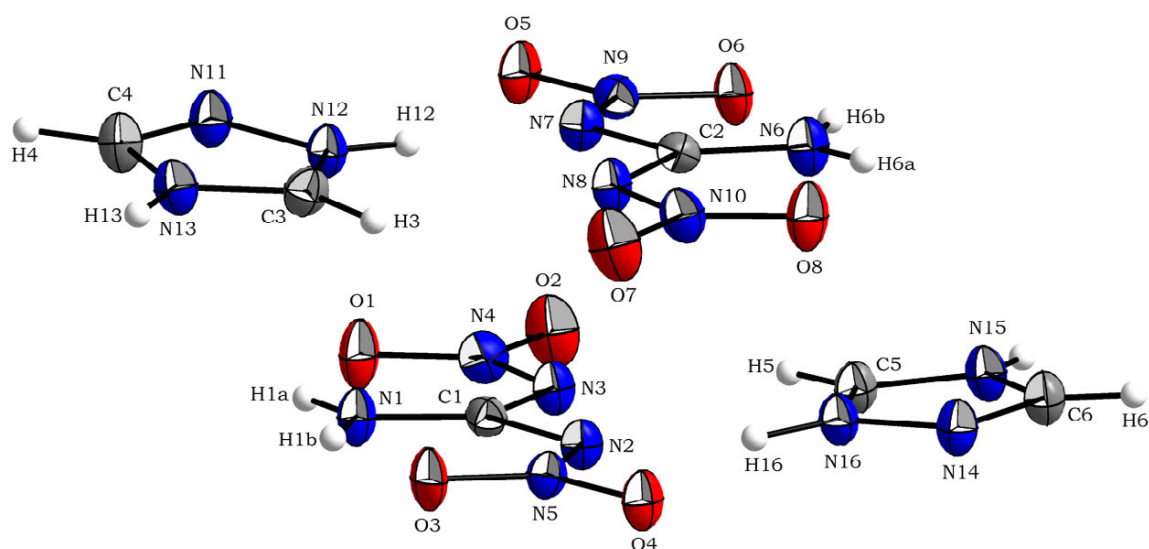
Verglichen mit bereits präsentierten N,N'-Dinitroguanidin-Salzen sind die C–N-Bindungslängen in **DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O** deutlich unterschiedlich. Während die C–N-Bindungslängen zur Aminfunktion mit 1.286(1) Å bzw. 1.306(1) Å sehr kurz gefunden werden, sind die C–N-Bindungslängen zur Nitrimfunktion mit 1.408(1) Å für C2–N7 und 1.392(1) Å für C1–N2 signifikant verlängert. Die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene beträgt 2.5(1)°, 2.7(2)°, 6.5(1)° und 6.9(2)° und ist eine Konsequenz der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Position der Wasserstoffatome bei der Strukturverfeinerung nur berechnet wurde, entfällt eine Diskussion.



**Abbildung 57:** Kristallstruktur von 1,5-Diaminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DATDNQ** · 0.5 H<sub>2</sub>O) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

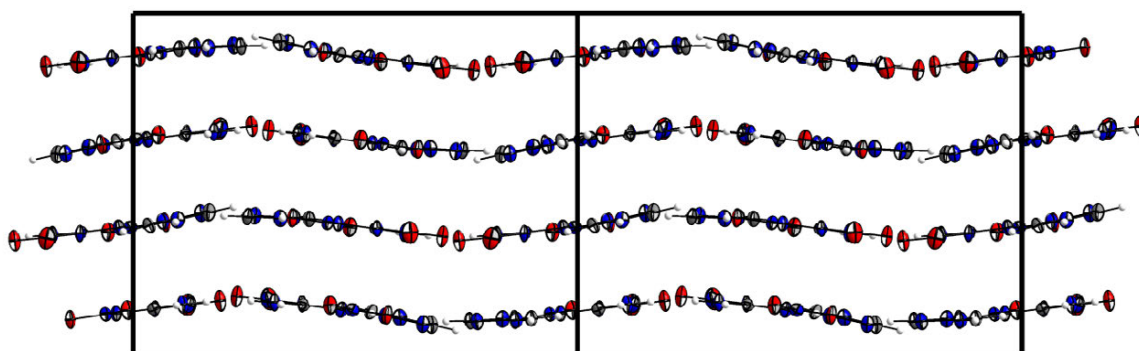
#### 2.2.4.13 1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**)

Zur strukturellen Charakterisierung von 1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**) konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus wässriger Ethanol-Lösung gewonnen werden.

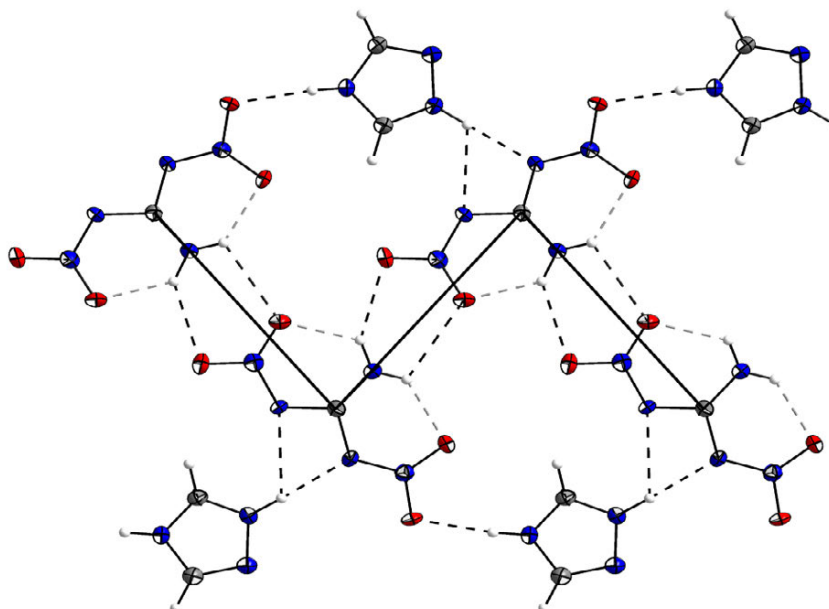


**Abbildung 58:** Molekülstruktur von 1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.310(2), C2–N6 1.311(2), C1–N2 1.374(2), C1–N3 1.359(2), C2–N7 1.382(2), C2–N8 1.353(2), N2–N5 1.328(2), N3–N4 1.356(2), N7–N9 1.330(2), N8–N10 1.342(2), N5–O3 1.254(2), N5–O4 1.258(2), N4–O1 1.247(2), N4–O2 1.240(2), N9–O5 1.255(2), N9–O6 1.252(2), N10–O7 1.245(2), N10–O8 1.252(2).

1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten besteht. Die Kristalldichte wurde mit  $1.757 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$  bestimmt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 58 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 59 und der Aufbau innerhalb einer Schicht in Abbildung 60 wiedergegeben. Die Struktur des N,N'-Dinitroguanidinat-Anions ist analog zu bereits präsentierten salzartigen Strukturen. Die Verdrehung der Nitrogruppen aus der Guanidinebene ist mit  $0.4(2)^\circ$ ,  $1.0(1)^\circ$ ,  $1.5(1)^\circ$  und  $4.7(2)^\circ$  nur marginal, verursacht aber eine Abweichung aus einer idealen Schichtstruktur hin zu einer wellenartigen Anordnung.



**Abbildung 59:** Erweiterte Kristallstruktur von 1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.



**Abbildung 60:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1,2,4-Triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**TrDNQ**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

Die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhandenen sechsgliedrigen Ringstrukturen treten für **TrDNQ** mit systemtypischen Bindungslängen und

Bindungswinkeln auf. Auch die Anordnung im Kristall zeigt Ähnlichkeiten zu den Tetrazol-basierenden, stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidin Salzen. Entlang einer Kette von N,N'-Dinitroguanidin-Bausteinen sind die Triazolium-Kationen durch Wasserstoffbrückenbindungen der Art N-H $\cdots$ O und N-H $\cdots$ N gebunden. Sämtliche identifizierte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

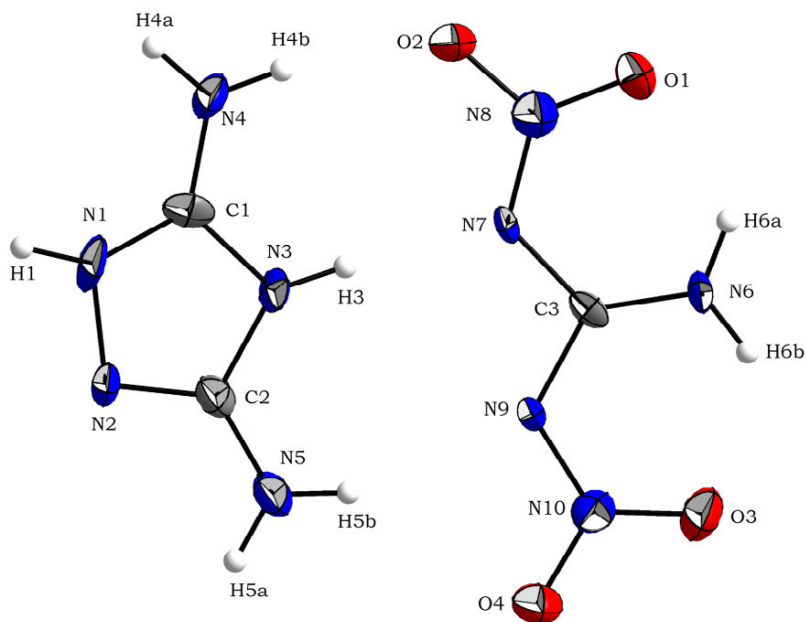
**Tabelle 17:** Wasserstoffbrückenbindungen in **TrDNQ**

D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma dW \text{ Radien})$
N1-H1a $\cdots$ O1	0.907 Å	1.894 Å	2.567 Å	129.36°	-0.826 Å intra
N1-H1b $\cdots$ O3	0.839 Å	1.952 Å	2.604 Å	133.84°	-0.768 Å intra
N6-H6a $\cdots$ O8	0.876 Å	1.966 Å	2.564 Å	124.39°	-0.754 Å intra
N6-H6b $\cdots$ O6	0.839 Å	1.957 Å	2.607 Å	133.53°	-0.763 Å intra
N16-H16 $\cdots$ N2	0.940 Å	1.912 Å	2.843 Å	170.71°	-0.838 Å inter
N12-H12 $\cdots$ N7	0.902 Å	1.929 Å	2.831 Å	177.33°	-0.821 Å inter
N13-H13 $\cdots$ O5	0.870 Å	1.936 Å	2.801 Å	171.88°	-0.784 Å inter
N15-H15 $\cdots$ O4	0.811 Å	1.975 Å	2.783 Å	174.59°	-0.745 Å inter
N1-H1a $\cdots$ O7	0.907 Å	2.285 Å	3.032 Å	139.51°	-0.435 Å inter
N6-H6a $\cdots$ O2	0.876 Å	2.285 Å	3.042 Å	144.69°	-0.435 Å inter
N16-H16 $\cdots$ N3	0.940 Å	2.428 Å	3.004 Å	119.52°	-0.322 Å inter
N12-H12 $\cdots$ N8	0.902 Å	2.456 Å	3.003 Å	119.30°	-0.294 Å inter
N1-H1b $\cdots$ O8	0.839 Å	2.493 Å	2.849 Å	106.67°	-0.227 Å inter
N6-H6b $\cdots$ O1	0.839 Å	2.507 Å	2.862 Å	106.62°	-0.213 Å inter

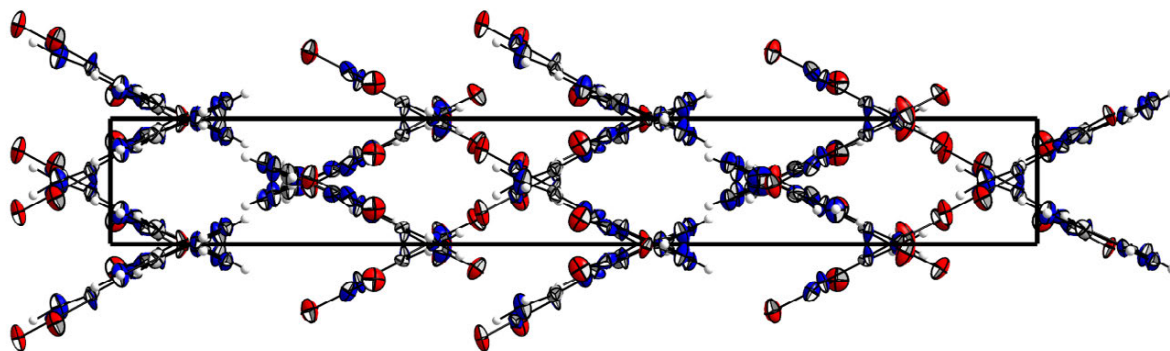
#### 2.2.4.14 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium-N,N'-dinitroguanidin (DATrDNQ)

Einkristalle für die röntgenographische Strukturanalyse von 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium-N,N'-dinitroguanidin (**DATrDNQ**) konnten durch Diffusionskristallisation aus Ethanol-Ether erhalten werden. **DATrDNQ** zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pca*2(1) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.777 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K.

Durch die Einführung einer zusätzlichen Aminfunktion im Vergleich zu **TrDNQ** wird die Kristalldichte positiv beeinflusst. Während für **TrDNQ** eine nicht ideale Schichtstruktur gefunden wird, lässt sich die Anordnung von **DATrDNQ** im Kristall als dreidimensionales Netzwerk umschreiben. Die C-N-Bindungslängen entsprechen den bereits diskutierten Bindungslängen ähnlicher Systeme. Die Verdrehung der Nitrofunktionen relativ zur Guanidinebene wurde mit 1.9(1)° und 2.4(1)° bestimmt. Eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen entfällt, da die Position der Wasserstoffatome bei der Strukturverfeinerung berechnet wurde. Die Molekülstruktur von **DATrDNQ** ist in Abbildung 61, die Kristallstruktur in Abbildung 62 dargestellt.



**Abbildung 61:** Molekülstruktur von 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DATrDNQ**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C3–N6 1.312(10), C3–N7 1.376(8), C3–N9 1.391(9), N7–N8 1.314(9), N9–N10 1.330(8), N8–O1 1.251(8), N8–O2 1.270(8), N10–O3 1.263(7), N10–O4 1.249(7).



**Abbildung 62:** Kristallstruktur von 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium-N,N'-dinitroguanidinat (**DATrDNQ**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

**Tabelle 18:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der stickstoffreichen DNQ-Salze, Teil 1

Verbindung	ADNQ	HyDNQ	GDNQ
Summenformel	CH <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	166.12	181.14	208.10
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2(1)/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	10.7925(8)	5.9547(2)	9.7385(9)
<i>b</i> [Å]	6.2994(4)	12.9115(4)	6.0919(7)
<i>c</i> [Å]	10.6651(9)	17.4992(6)	13.8431(10)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	118.679(11)	90	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	636.13(8)	1345.41(8)	821.26(13)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.735	1.789	1.683
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.165	0.168	0.153
<i>F</i> (000)	344	752	432
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
<i>θ</i> min-max [°]	4.29–33.40	4.14–26.00	4.41–28.54
Index area	$-13 \leq h \leq 11$ $-5 \leq k \leq 7$ $-10 \leq l \leq 13$	$-7 \leq h \leq 7$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 11$ $-7 \leq k \leq 6$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	3026	8540	2160
Unabhängige Reflexe	1240	1319	790
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	839	936	526
Parameter/ Beschränkungen	124/0	137/0	70/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0589/0.0331	0.0489/0.0311	0.0634/0.0358
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0724/0.0676	0.0716/0.0676	0.0828/0.0763
GooF	0.891	0.905	0.886
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.19 / -0.19	+0.22 / -0.24	+0.24 / -0.31
Messkürzel/CCD	ex427 / 757222	ex452 / -	ex430 / -

**Tabelle 19:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der stickstoffreichen DNQ-Salze, Teil 2

Verbindung	<b>TAGDNQ</b>	<b>UDNQ</b>	<b>ANGDNQ</b>	<b>3Tz · 2DNQ · 2H<sub>2</sub>O</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> N <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>13</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8.5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>22</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	253.22	209.15	313.09	544.40
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2(1)	<i>Pnma</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	22.3199(10)	9.5959(4)	7.2535(6)	9.3695(6)
<i>b</i> [Å]	3.5531(2)	6.0407(4)	8.4153(7)	9.3778(6)
<i>c</i> [Å]	12.3419(5)	13.5461(7)	11.0683(9)	12.6785(10)
$\alpha$ [°]	90	90	76.326(7)	69.829(6)
$\beta$ [°]	90	90	79.414(6)	81.630(6)
$\gamma$ [°]	90	90	69.246(7)	88.096(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	978.77(8)	785.21(7)	610.14(9)	1034.37(13)
<i>Z</i>	4	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.718	1.769	1.705	1.748
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.153	0.167	0.165	0.159
<i>F</i> (000)	528	432	326	560
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71069	0.71073	0.71069	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.93–27.00	4.25–26.15	4.20–26.00	4.35–28.88
Index area	$-28 \leq h \leq 26$ $-4 \leq k \leq 4$ $-15 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 11$ $-5 \leq k \leq 7$ $-16 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 7$ $-10 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$	$-12 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	6786	4230	4111	8304
Unabhängige Reflexe	1970	791	2376	4655
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1470	573	1524	2473
Parameter/Beschränkungen	199/1	106/0	136/0	256/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0457/0.0293	0.0530/0.0302	0.0651/0.0369	0.0870/0.0381
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0455/0.0435	0.0651/0.0615	0.0784/0.0743	0.0651/0.0589
GooF	0.842	0.987	0.873	0.747
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.15 / -0.15	+0.26 / -0.28	+0.27 / -0.26	+0.20 / -0.30
Messkürzel/CCD	ex524 / -	ex437 / -	fx073 / -	ex453 / -

**Tabelle 20:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der stickstoffreichen DNQ-Salze, Teil 3

Verbindung	<b>ATDNQ · H<sub>2</sub>O</b>	<b>1MATDNQ</b>	<b>2MATDNQ</b>	<b>1,4-DMATDNQ</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	252.18	248.19	248.19	262.22
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2(1)	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.3536(10)	11.3525(6)	16.1941(7)	13.6690(5)
<i>b</i> [Å]	11.8474(13)	8.7501(3)	8.9629(3)	10.6167(4)
<i>c</i> [Å]	5.1667(4)	10.5954(6)	6.7634(3)	14.7554(5)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	90	113.411(7)	91.099(4)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	939.82(14)	965.86(8)	981.50(7)	2141.30(13)
<i>Z</i>	4	4	4	8
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.782	1.707	1.680	1.627
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.164	0.151	0.149	0.141
<i>F</i> (000)	520	512	512	1088
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71069	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>θ</i> min-max [°]	4.30–26.20	4.19–26.00	4.41–27.00	4.34–26.00
Index area	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 18	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	–9 ≤ <i>k</i> ≤ 10	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	–6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	–9 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	4498	3630	7286	14750
Unabhängige Reflexe	1556	1886	2140	2093
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	999	1158	1128	1570
Parameter/ Beschränkungen	187/1	187/0	187/0	203/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0993/0.0544	0.0635/0.0317	0.0883/0.0362	0.0443/0.0301
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0614/0.0554	0.0617/0.0576	0.0679/0.0615	0.0725/0.0700
GooF	0.936	0.811	0.796	0.934
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.22 / –0.25	+0.17 / –0.20	+0.19 / –0.20	+0.19 / –0.23
Messkürzel/CCD	ex439 / –	ex450 / –	ex478 / –	ex522 / –

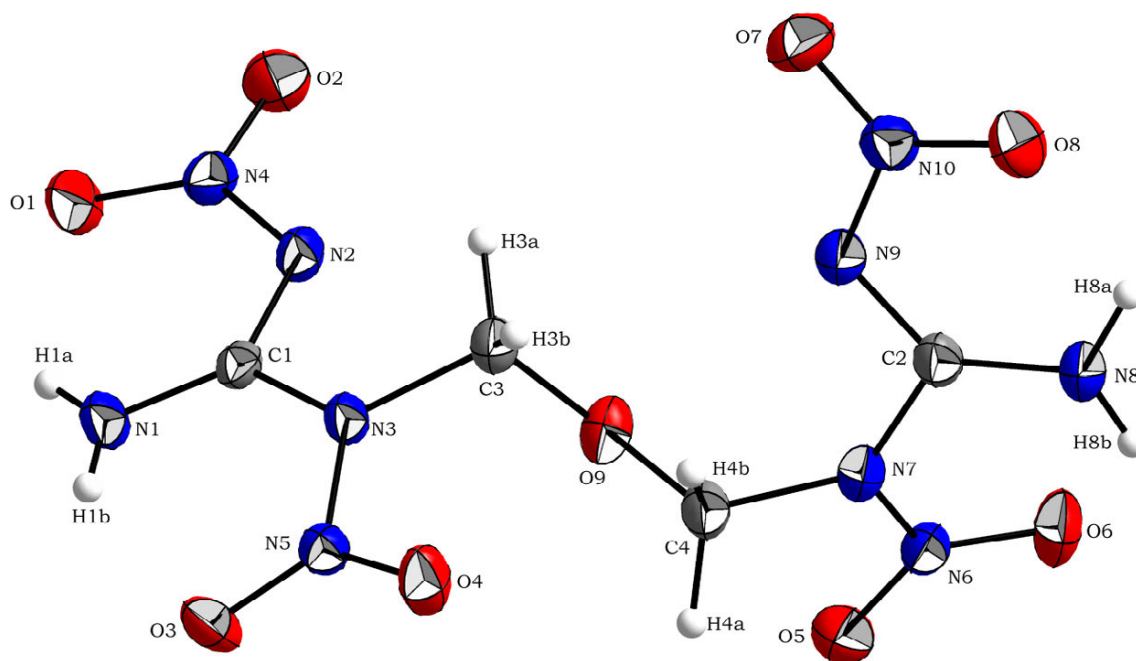


**Tabelle 21:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung der stickstoffreichen DNQ-Salze, Teil 4

Verbindung	<b>DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O</b>	<b>TrDNQ</b>	<b>DATrDNQ</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>11</sub> O <sub>4.5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	339.12	218.16	248.19
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2(1)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pca</i> 2(1)
<i>a</i> [Å]	10.7427(5)	8.6504(4)	20.000(2)
<i>b</i> [Å]	8.7100(3)	15.4945(8)	3.5376(4)
<i>c</i> [Å]	20.8331(11)	12.3300(8)	26.220(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	93.332(5)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1949.33(15)	1649.84(16)	1855.1(3)
<i>Z</i>	8	8	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.729	1.757	1.777
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.157	0.158	0.158
<i>F</i> (000)	1044	896	1024
$\lambda$ MoK $_{\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.21–26.00	4.23–26.00	4.36–26.49
Index area	$-12 \leq h \leq 13$ $-10 \leq k \leq 10$ $-25 \leq l \leq 23$	$-7 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 17$ $-15 \leq l \leq 11$	$-21 \leq h \leq 25$ $-4 \leq k \leq 4$ $-32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	9129	6541	6705
Unabhängige Reflexe	1948	3222	3713
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1152	1737	1382
Parameter/ Beschränkungen	235/3	319/0	320/5
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0816/0.0388	0.0760/0.0330	0.1484/0.0475
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0765/0.0691	0.0625/0.0572	0.0698/0.0571
GooF	0.819	0.751	0.667
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.38 / -0.18	+0.17 / -0.27	+0.22 / -0.28
Messkürzel/CCD	ex475 / –	fx225 / –	fx302 / –

### 2.2.5 Bis-(N,N'-dinitroguanidinomethyl) ether (**1**)

Geeignete Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung an **1** konnten durch Diffusionskristallisation aus Aceton-Diethylether gewonnen werden. Bis-N,N'-dinitroguanidinomethyl) ether (**1**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.906 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 63 dargestellt, ein charakteristischer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 64 wiedergegeben.



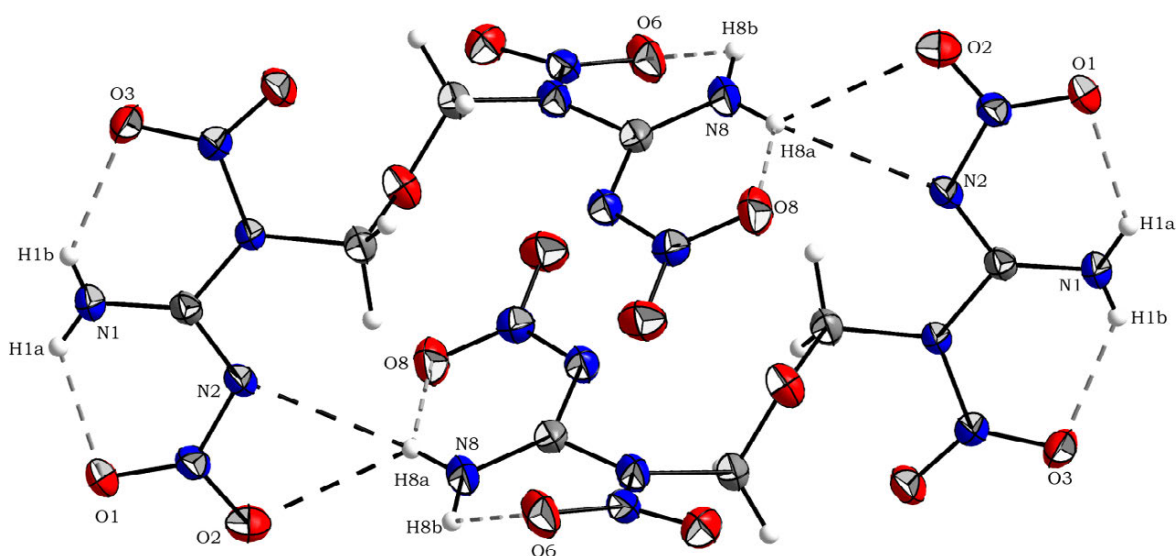
**Abbildung 63:** Molekülstruktur von Bis-(N,N'-dinitroguanidinomethyl) ether (**1**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.294(1), C2–N8 1.303(1), C1–N2 1.346(1), C2–N9 1.322(1), C1–N3 1.404(1), C2–N7 1.411(1), C3–N3 1.481(1), C4–N7 1.456(1), N2–N4 1.361(1), N9–N10 1.369(1), N3–N5 1.398(1), N6–N7 1.394(1), N4–O1 1.237(2), N4–O2 1.235(2), N5–O3 1.214(2), N5–O4 1.218(2), N6–O5 1.219(2), N6–O6 1.217(2), N10–O7 1.213(2), N10–O8 1.244(2), C3–O9 1.402(2), C4–O9 1.418(2).

Die C–N-Bindungslängen sind in Abhängigkeit ihrer chemischen Umgebung zu betrachten. Die Bindungslängen zu dem Amin-Stickstoffen der  $\text{NH}_2$ -Funktion betragen  $1.294(1) \text{ Å}$  bzw.  $1.303(1) \text{ Å}$  und sind gegenüber den C–N-Bindungslänge zu den terminalen Nitriminen (C1–N2 mit  $1.346(1) \text{ Å}$  bzw. C2–N9 mit  $1.322(1) \text{ Å}$ ) deutlich verkürzt. Hiervon unterscheiden sich die C–N-Bindungslängen in Nachbarschaft zum inneren Nitramin, welche mit Bindungslängen von  $1.404(1) \text{ Å}$  bzw.  $1.411(1) \text{ Å}$  gefunden werden und somit sehr gut die chemische Reaktivität der Dinitroguanidin-Derivate gegenüber nucleophilen Agenzien erklären. Die C–N-Bindungslänge zur Methylenbrücke entspricht mit  $1.456(1) \text{ Å}$  bzw.  $1.481(1) \text{ Å}$  den zu erwartenden Bereich für C–N-Einfachbindungen<sup>[14]</sup>. Die Abweichungen der Nitrogruppen aus der Guanidinebene betragen für die terminalen Nitrofunktionen N4O1O2  $12.5(1)^\circ$  bzw. N10O7O8  $11.6(1)^\circ$ , während die inneren Nitrofunktionen N5O3O4 um  $7.0(1)^\circ$  bzw. N6O5O6 um  $30.2(1)^\circ$  aus der Ebene verdreht sind. Die Struktur der Nitramin-Stickstoffe N3 und N7 ist planar bzgl. der Summe der sie umgebenden

Bindungswinkeln ( $358.9^\circ$  bzw.  $0.0^\circ$ ). Dies verdeutlicht, dass die konjugative Stabilisierung sowohl zur Nitrofunktion, als auch zur Nitroguanidylfunktion stattfindet. Die hohe Kristalldichte ist ein Resultat der Flexibilität der einzelnen Nitrogruppen, welche in intramolekularen, sowie intermolekularen Interaktionen mit der  $\text{NH}_2$ -Funktion des Dinitroguanidino-Substituenten in Wechselwirkung stehen. Sämtliche für **1** identifizierten Wechselwirkungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

**Tabelle 22:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **1**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle\text{DHA}$	$\Delta d(\Sigma\text{vdW Radien})$
N1-H1a...O1	0.784 Å	2.008 Å	2.583 Å	$130.03^\circ$	-0.712 Å intra
N1-H1b...O3	0.748 Å	1.990 Å	2.569 Å	$134.29^\circ$	-0.730 Å intra
N8-H8a...O8	0.912 Å	1.977 Å	2.593 Å	$123.48^\circ$	-0.743 Å intra
N8-H8b...O6	0.823 Å	2.200 Å	2.649 Å	$114.39^\circ$	-0.520 Å intra
N8-H8b...O1	0.823 Å	2.315 Å	3.087 Å	$156.21^\circ$	-0.405 Å inter
N1-H1b...O8	0.748 Å	2.522 Å	3.117 Å	$137.87^\circ$	-0.198 Å inter
N8-H8a...O2	0.912 Å	2.424 Å	3.044 Å	$125.43^\circ$	-0.296 Å inter
N8-H8a...N2	0.912 Å	2.573 Å	3.247 Å	$131.29^\circ$	-0.177 Å inter
C3-H3a...O4	1.021 Å	2.492 Å	3.056 Å	$114.25^\circ$	-0.228 Å inter
C3-H3b...O6	1.036 Å	2.530 Å	3.534 Å	$163.08^\circ$	-0.190 Å inter
C4-H4b...O7	0.987 Å	2.506 Å	3.109 Å	$119.17^\circ$	-0.214 Å inter
C4-H4a...O6	1.021 Å	2.599 Å	3.528 Å	$151.15^\circ$	-0.121 Å inter
Dipolare Wechselwirkungen $\Sigma\text{vdW Radien}(\text{N}-\text{O}) < 3.07 \text{ Å}^{[15]}$					
N6-O7	2.839 Å	N5-O2	2.860 Å	N6-O5	2.962 Å
Dipolare Wechselwirkungen $\Sigma\text{vdW Radien}(\text{C}-\text{O}) < 3.22 \text{ Å}^{[15]}$					
C2-O7	3.064 Å	C1-O3	3.077 Å		

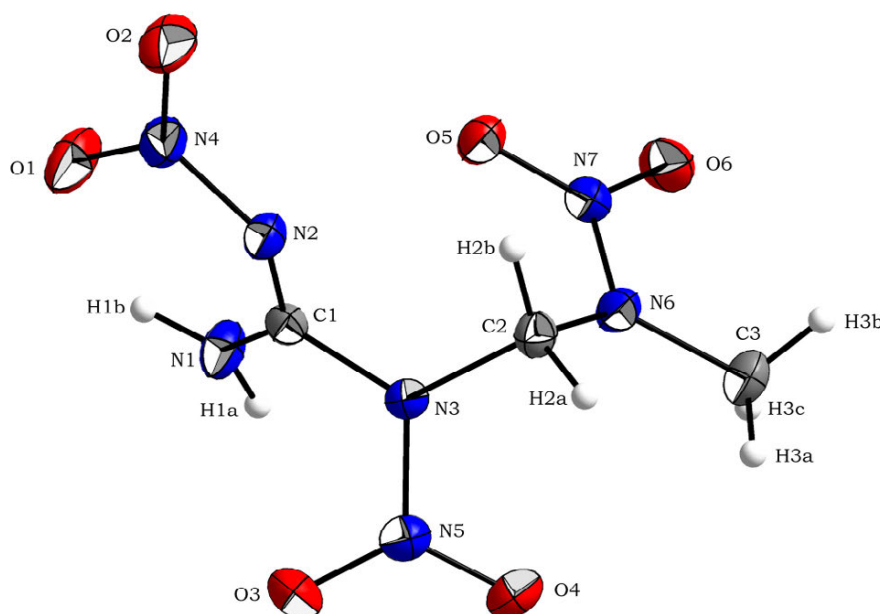


**Abbildung 64:** Dimereneinheit von **1** innerhalb der Kristallstruktur.

Die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{N8-H8a}\cdots\text{O2}$  bzw.  $\text{N8-H8a}\cdots\text{N2}$  ausgebildeten Dimere (siehe Abbildung 64) werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{N8-H8b}\cdots\text{O1}$  und  $\text{N1-H1b}\cdots\text{O8}$  zu einem dreidimensionalen Netzwerk erweitert. Aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des N,N'-Dinitroguanidino Substituenten und der dadurch erhöhten Azidität der Methylenprotonen sind zusätzlich nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Art  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  zu berücksichtigen. Desweiteren konnten diverse dipolare C–O-, sowie N–O-Wechselwirkungen identifiziert werden, welche hochgradig gerichtet und in ihrer Summe signifikant kleiner als die Summe der entsprechenden VAN DER WAALS Radien gefunden werden.

### 2.2.6 1-Amino-1-nitrimino-2,4-dinitrazapentan (2)

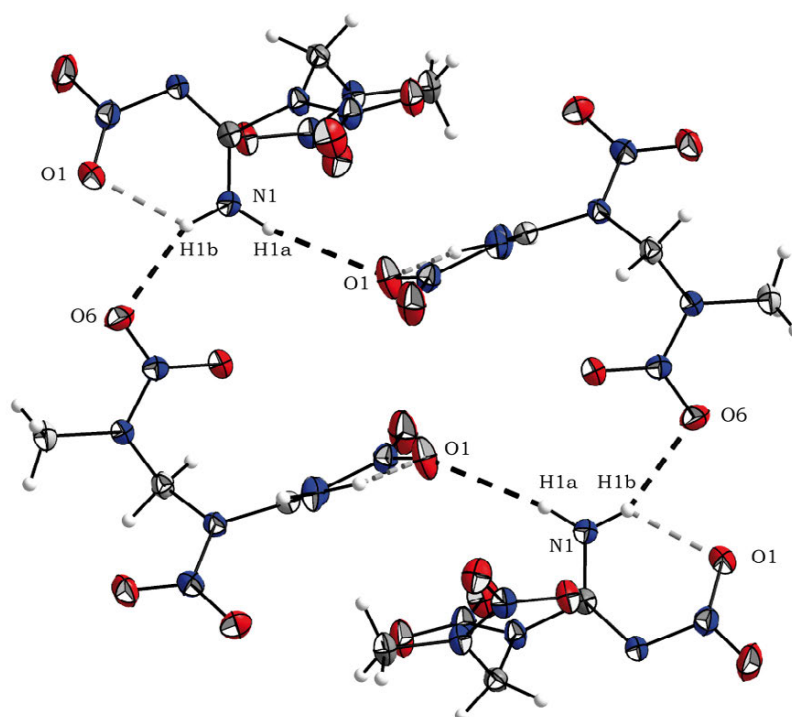
Durch Umkristallisation von 1-Amino-1-nitrimino-2,4-dinitrazapentan (**2**) aus Nitromethan konnten geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung erhalten werden. 1-Amino-1-nitrimino-2,4-dinitrazapentan (**2**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.780 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 65 dargestellt, ein charakteristischer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 66 wiedergegeben.



**Abbildung 65:** Molekülstruktur von 1-Nitrimino-1-amino-2,4-dinitrazapentan (**2**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.303(2), C1–N2 1.317(2), C1–N3 1.420(2), C2–N3 1.460(2), C2–N6 1.442(2), C3–N6 1.459(2), N2–N4 1.392(2), N3–N5 1.381(2), N6–N7 1.343(2), N4–O2 1.214(2), N5–O4 1.218(2), N5–O3 1.220(2), N7–O5 1.236(2), N7–O6 1.237(2).

Die C–N-Bindungslängen in 1-Nitrimino-1-amino-2,4-dinitrazapentan (**2**) wurden mit  $1.303(2) \text{ Å}$  zur Aminfunktion und  $1.317(2) \text{ Å}$  zur Nitriminfunktion gefunden, während die C1–N3-Bindungslänge mit  $1.420(2) \text{ Å}$  drastisch verlängert ist. Die Ursache hierfür ist die fehlende Konjugation der inneren Nitraminfunktion über die Nitroguanidyleinheit. Während

die Nitrogruppe N4O1O2 mit  $16.7(1)^\circ$  relativ zur Guanidinebene verdreht ist, beträgt die Verdrehung für die innere Nitrogruppe N5O3O4  $60.0(1)^\circ$ , wodurch sie nicht mehr zur Ausbildung der sechsgliedrigen Ringstruktur zur Verfügung steht. Die N–N-Bindungslängen werden für N6–N7 mit  $1.343(2)$  Å deutlich kürzer gefunden, als die entsprechenden N–N-Bindungslängen im Dinitroguanidino-Substituenten mit  $1.381(2)$  Å bzw.  $1.392(2)$  Å. Die Struktur um N3 ist mit einem Aminobiegewinkel von  $1.6^\circ$  ideal planar, während dieser für N6 mit  $12.2^\circ$  bestimmt wurde. Bei der Betrachtung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **2** fällt auf, dass keinerlei Interaktionen der inneren Nitraminfunktion auftreten. Desweiteren konnten keine nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen der Methylprotonen gefunden werden, welche aufgrund der erhöhten Azidität der Methylenprotonen berücksichtigt werden müssen. Sämtliche identifizierten Wechselwirkungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.



**Abbildung 66:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb von **2**, thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben.

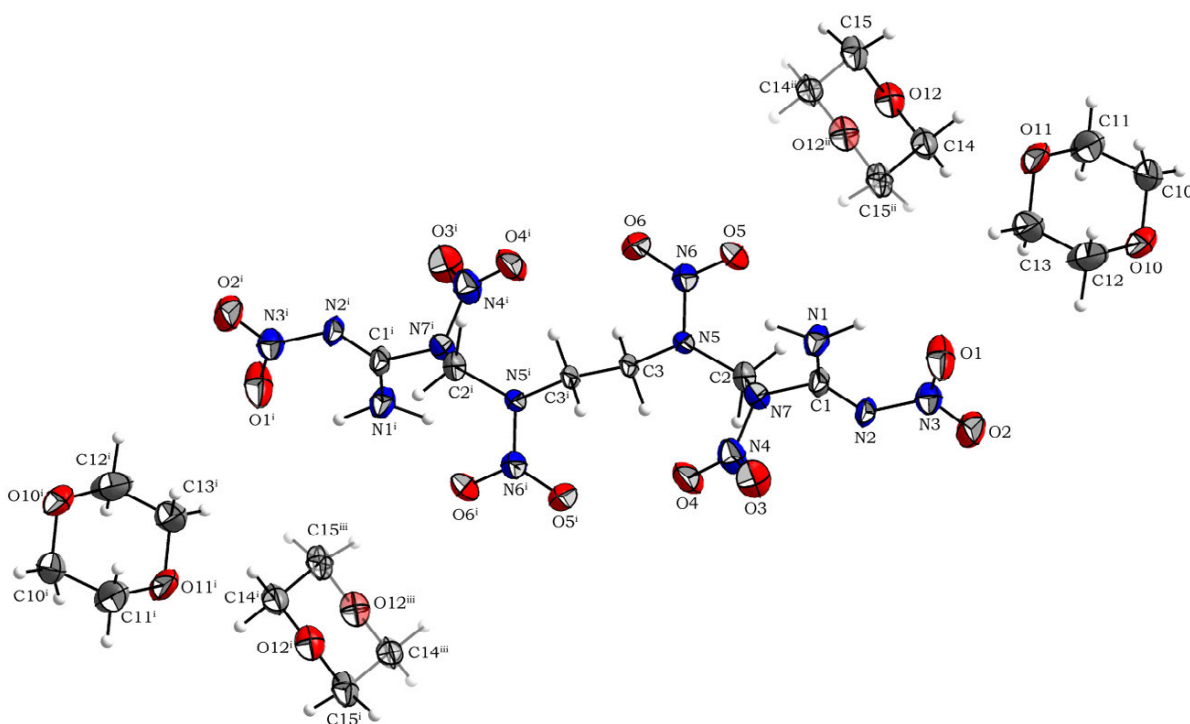
**Tabelle 23:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **2**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)	
N1–H1b⋯O1	0.889 Å	1.999 Å	2.594 Å	123.13°	–0.721 Å	intra
N1–H1b⋯O6	0.889 Å	2.211 Å	3.028 Å	152.48	–0.509 Å	inter
N1–H1a⋯O1	0.876 Å	2.524 Å	3.356 Å	159.06	–0.196 Å	inter
Dipolare Wechselwirkungen ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[15]</sup>						
N7–O2	2.865 Å	N7–O6	2.905 Å	N6–O2	2.962 Å	
Dipolare Wechselwirkungen ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C3–O2	3.023 Å	

Lediglich die bereits diskutierten intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen basischer  $\text{NH}_2$ -Funktion und Nitrofunktion treten als Wechselwirkung in Erscheinung. Desweiteren existieren hochgradig gerichtete dipolare N–O–Wechselwirkungen, welche mit 2.865 Å, 2.905 Å und 2.962 Å signifikant kürzer gefunden werden, als die Summe der VAN DER WAALS Radien von Stickstoff und Sauerstoff (3.07 Å). Der dipolare Charakter von **2** bedingt die dipolare Wechselwirkung C3–O2, welche zwischen Methylfunktion und Nitriminfunktion wirkt und mit einem Kontaktabstand von 3.032 Å die oben beschriebenen Kriterien einer Interaktion erfüllt.

### 2.2.7 1,10-Diamino-1,10-dinitrimino-2,4,7,9-tetranitrazadecan · 3 Dioxan (3 · 3 Dioxan)

Geeignete Einkristalle von 1,10-Diamino-1,10-dinitrimino-2,4,7,9-tetranitrazadecan (**3**) konnten für eine röntgenographischen Strukturanalyse aus Dioxan erhalten werden, wobei **3** als Addukt mit drei Dioxanmolekülen in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Dichte von 1.491 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K kristallisiert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 67 dargestellt, die Anordnung, sowie die vorhandenen Interaktionen von **3 · 3 Dioxan** innerhalb der Kristallstruktur sind in Abbildung 68 wiedergegeben.



**Abbildung 67:** Molekülstruktur von 1,10-Diamino-1,10-dinitrimino-2,4,7,9-tetranitrazadecan · 3 Dioxan (**3 · 3 Dioxan**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [-x, -y, -z], [ii] [1-x, 1-y, 1-z], [iii] [-1+x, -1+y, -1+z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N1 1.310(4), N2–C1 1.302(4), C1–N7 1.441(3), C2–N7 1.459(4), C2–N5 1.444(3), C3–N5 1.456(4), N2–N3 1.397(3), N4–N7 1.405(3), N5–N6 1.365(3), N6–O6 1.232(3), N6–O5 1.236(3), N3–O2 1.217(3), N3–O1 1.223(3), N4–O3 1.213(3), N4–O4 1.224(3).

**3 · 3 Dioxan** ist bzgl. der C–C-Bindung inversionssymmetrisch. Die asymmetrische Einheit setzt sich dementsprechend aus einem halben Molekül **3** sowie 1.5 Molekülen Dioxan

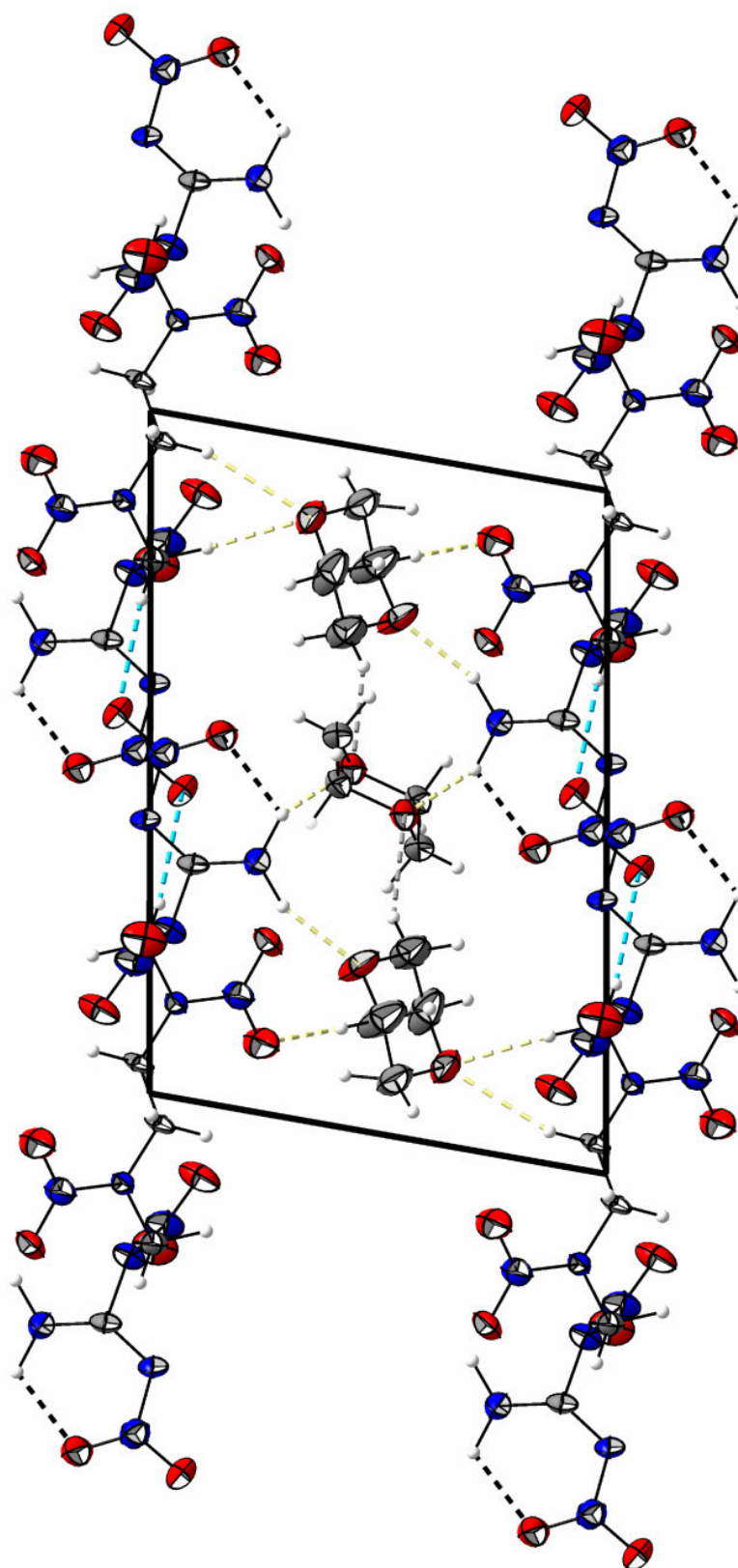
zusammen. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des N,N'-Dinitroguanidino-Substituenten werden zur Nitriminfunktion mit 1.302(4) Å, bzw. zur NH<sub>2</sub>-Funktion mit 1.310(4) Å gefunden und sind somit deutlich gegenüber den anderen C–N-Bindungslängen verkürzt, die mit 1.441(3) Å bis 1.459(4) Å in der Größenordnung typischer C–N-Einfachbindungen liegen. Die Ursache der atypisch langen C–N-Bindungslängen ist in der Verdrehung der inneren Nitrogruppe des Dinitroguanidino-Substituenten relativ zur Guanidinebene zu erkennen, welche im Vergleich zu **2** stärker ausgeprägt ist. Während die terminale Nitrogruppe mit 6.2(2)° nur marginal aus der Guanidinebene verdreht, ist die innere Nitrogruppe des Dinitroguanidino-Substituenten mit 89.8(3)° orthogonal zur Guanidinebene und beteiligt sich somit nicht an der Konjugation über die Nitroguanidyleinheit. Die N–N-Bindungslängen werden für N5–N6 mit 1.365(3) Å deutlich kürzer gefunden, als die entsprechenden N–N-Bindungslängen im Dinitroguanidino-Substituenten mit 1.397(3) Å bzw. 1.405(3) Å. Während die Struktur um N5 mit einer Bindungswinkelsumme von 357.1° und einem Aminobiegewinkel von 17.9° leicht von der idealen Planarität abweicht, zeigt N7 mit 348.6° und einem Aminobiegewinkel von 34.5° eine pyramidale Umgebung.

Aus der Betrachtung der Interaktionen in der Kristallstruktur ist ersichtlich, warum lediglich Dioxan als organisches Lösemittel geeignete Kristalle für die röntgenographische Untersuchung liefert. Zwischen den einzelnen Molekülen von **3** konnte in der Kristallstruktur lediglich eine schwache nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung in Form der Wechselwirkung C2–H2a⋯O2 gefunden werden. Die Dioxan-Einheiten wirken als Vermittler zwischen den Molekülschichten von **3**, indem sie sowohl klassische Wasserstoffbrückenbindungen zur Aminfunktion des Dinitroguanidino-Substituenten eingehen, aber auch nichtklassische Wechselwirkungen zu der Nitrogruppe N6O5O6. Desweiteren konnten Interaktionen zwischen den aciden Methylenbrücken und Dioxanmolekülen, aber auch Kontakte zwischen den einzelnen Dioxaneinheiten identifiziert werden. Sämtliche diskutierte Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **3 · 3 Dioxan** sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

**Tabelle 24:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **3 · 3 Dioxan**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N1–H1b⋯O1	1.075 Å	1.988 Å	2.603 Å	112.97°	–0.732 Å intra
N1–H1b⋯O12	1.075 Å	1.891 Å	2.861 Å	148.29°	–0.829 Å inter
N1–H1a⋯O11	1.034 Å	1.921 Å	2.902 Å	157.31°	–0.799 Å inter
C2–H2b⋯O10	1.091 Å	2.313 Å	3.323 Å	153.11°	–0.407 Å inter
C11–H11a⋯O6	0.935 Å	2.394 Å	3.287 Å	159.96°	–0.326 Å inter
C3–H3b⋯O10	0.995 Å	2.443 Å	3.358 Å	152.71°	–0.277 Å inter
C13–H13a⋯O12	0.965 Å	2.482 Å	3.374 Å	153.62°	–0.238 Å inter
C2–H2a⋯O2	0.981 Å	2.484 Å	3.449 Å	168.03°	–0.236 Å inter



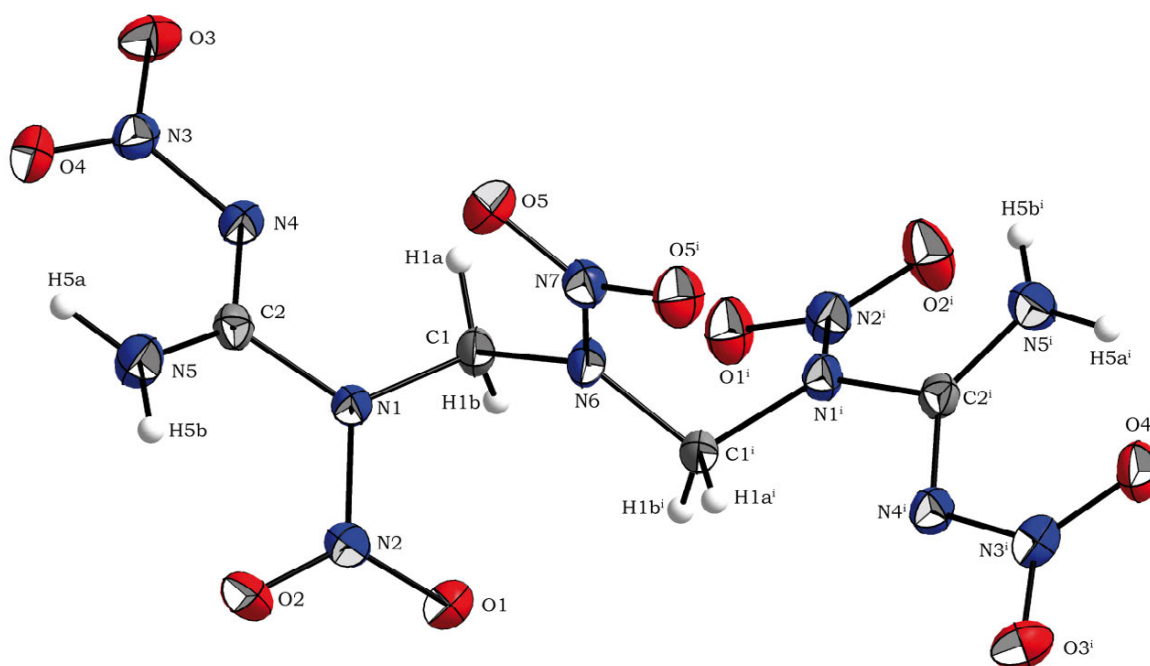


**Abbildung 68:** Kristallstruktur von **3 · 3 Dioxan** entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. schwarze gebrochene Bindungsstriche (intramolekulare WW innerhalb von **3**), hellblaue Bindungsstriche (intermolekulare Wechselwirkung zwischen Einheiten von **3**), gelbe Bindungsstriche (Wechselwirkung zwischen **3** und Dioxan), graue Bindungsstriche (Wechselwirkung zwischen Dioxan Einheiten).



### 2.2.8 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan (APX)

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus einer Aceton-Chloroform Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan (**APX**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.911 \text{ g cm}^{-3}$  bei 200(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 69 dargestellt, intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkungen werden in Abbildung 70 und Abbildung 71 illustriert.

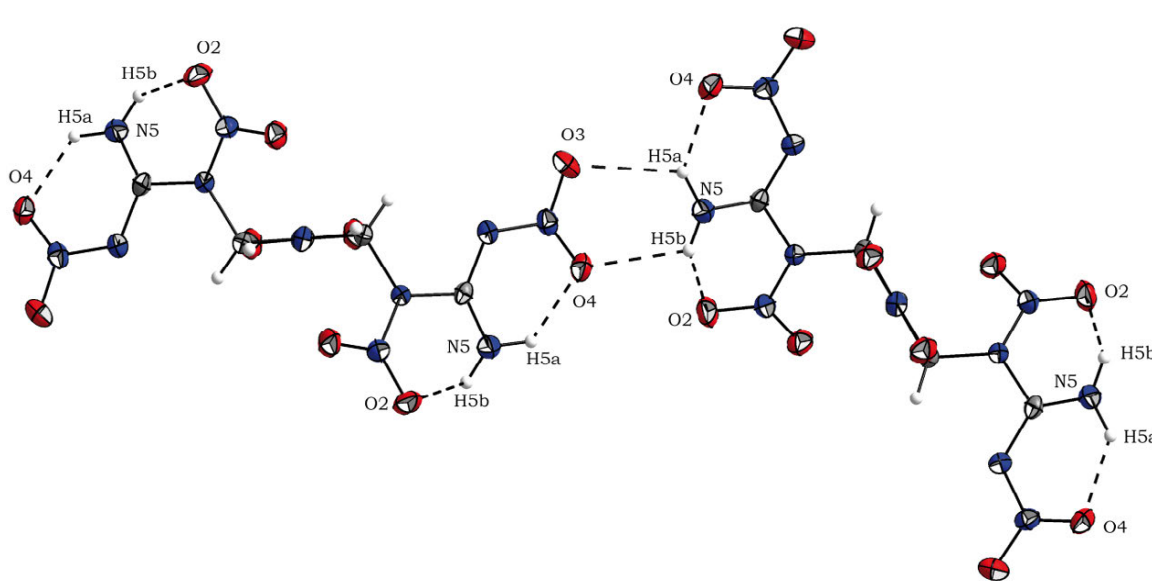


**Abbildung 69:** Molekülstruktur von 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan (**APX**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[2-x, y, 0.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–N5 1.297(3), C2–N4 1.335(3), C2–N1 1.419(3), C1–N1 1.470(3), C1–N6 1.447(2), N4–N3 1.362(2), N1–N2 1.396(3), N6–N7 1.375(4), N3–O3 1.234(2), N3–O4 1.242(2), N7–O5 1.229(2), N2–O1 1.220(2), N2–O2 1.220(2).

Die Molekülstruktur von **APX** wird durch die vorhandene  $C_2$ -Symmetrie entlang der N6–N7-Bindungsachse charakterisiert. Die als Valenzstruktur angegebene Strukturformel mit zwitterionischen Ladungstrennung stimmt mit den gefundenen C–N-Bindungslängen überein. Die von ALLEN für konjugierte Guanidinderivate veröffentlichte Bindungslänge von  $1.328 \text{ Å}^{[14]}$  entspricht näherungsweise der für C2–N4 gefundenen Bindungslänge von  $1.335(3) \text{ Å}$  und klassifiziert diese Bindung zwischen Einfach- und Doppelbindung. Die C2–N5-Bindungslänge ist mit  $1.297(3) \text{ Å}$ , infolge des starken Elektronenzuges des N,N'-Dinitroguanidino Substituenten, deutlich verkürzt und entspricht formal einer C–N-Bindung in einem  $C_{sp^2}=N$  System ( $1.279 \text{ Å}^{[14]}$ ). Die C2–N1-Bindung ist analog zu den bereits diskutierten N,N'-Dinitroguanidin-Derivaten mit  $1.419(3) \text{ Å}$  am längsten und entspricht einer Einfachbindung in einem  $C_{sp^2}-N$  System ( $1.416 \text{ Å}^{[14]}$ ). Die Bindungslängen für C1–N1 ( $1.470(3) \text{ Å}$ ), sowie für C1–N6 ( $1.447(2) \text{ Å}$ ) entsprechen typischen Bindungslängen der Art

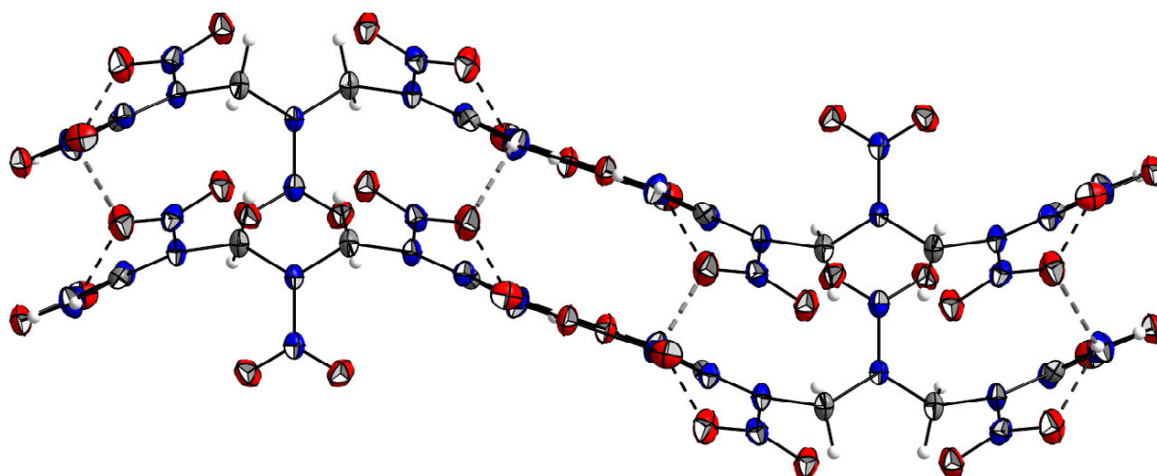
$C_{sp^3}-N$  und können als Einfachbindungen klassifiziert werden. Die N-N-Bindungslängen werden mit 1.362(2) Å, 1.375(4) Å und 1.396(3) Å gefunden. Die Struktur um N1 weicht mit einer Bindungswinkelsumme von 357.7° und einem Aminobiegewinkel von 15.4° minimal von der Planarität ab, während die Struktur um N6 ideal planar gefunden wird. Die Nitrogruppen sind bzgl. der zentralen Guanidineinheit mit 3.3(1)° für die endständige Nitriminfunktion nur minimal verdreht, während die innere Nitrogruppe des N,N'-Dinitroguanidino-Substituenten mit 29.2(2)° eine deutliche Verdrehung aus der Ebene erfährt.

Betrachtet man die Anordnung von **APX** im Kristall, fällt auf, dass die unter den stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidinat-Salzen beschriebene Zick-Zack-Struktur ebenso auftritt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind hierbei hochgradig gerichtet und treten zwischen Aminfunktion und Nitrogruppe des terminalen Nitrimins auf. Die in Abbildung 70 dargestellte dimere Form wird durch die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen N5-H5a...O3 und N5-H5b...O4 zu unendlichen wellenförmigen Ketten entlang der kristallographischen c-Achse verlängert. Zusätzlich wirken innerhalb dieser Ketten die für N,N'-Dinitroguanidinsysteme typischen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche zu formal sechsgliedrigen Ringsystemen führen. Die Verdrehung der inneren Nitrogruppe des N,N'-Dinitroguanidino-Substituenten bedingt eine Abschwächung dieser sechsgliedrigen Ringstruktur, welche durch N5-H5b...O2 definiert ist.



**Abbildung 70:** Dimere Struktur des **APX**.

Die entlang der kristallographischen *b*-Achse auftretende Wasserstoffbrückenbindung N5-H5b...O2 führt zu einer dreidimensionalen Erweiterung der in Abbildung 71 dargestellten wellenartigen Anordnung und ist als Ursache der Verdrehung der Nitrogruppe N2O1O2 anzusehen.



**Abbildung 71:** Wellenartige Anordnung der **APX**-Moleküle innerhalb der Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Intramolekulare Wasserstoffbrücken sind schwarz gebrochen dargestellt, die Wasserstoffbrückenbindung N5–H5b $\cdots$ O2 ist gebrochen grau hervorgehoben.

Zusätzlich existiert die nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung C1–H1a $\cdots$ O5, welche aufgrund der erhöhten Acidität der Methylenprotonen berücksichtigt werden muss. Die innere Nitramingruppe N7O5O5<sup>i</sup> befindet sich in einer Tasche aus elektropositiven Methylenfunktionen, was sich auf die Packungsdichte optimal auswirkt. Desweiteren konnten starke, hochgradig gerichtete dipolare Wechselwirkungen der Art C–O und N–O zwischen den terminalen Nitroguanidiny-Einheiten identifiziert werden, welche parallel zueinander wirksam sind und signifikant kürzer gefunden werden, als die Summe der entsprechenden VAN DER WAALS Abstände. Sämtliche diskutierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

**Tabelle 25:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **APX**

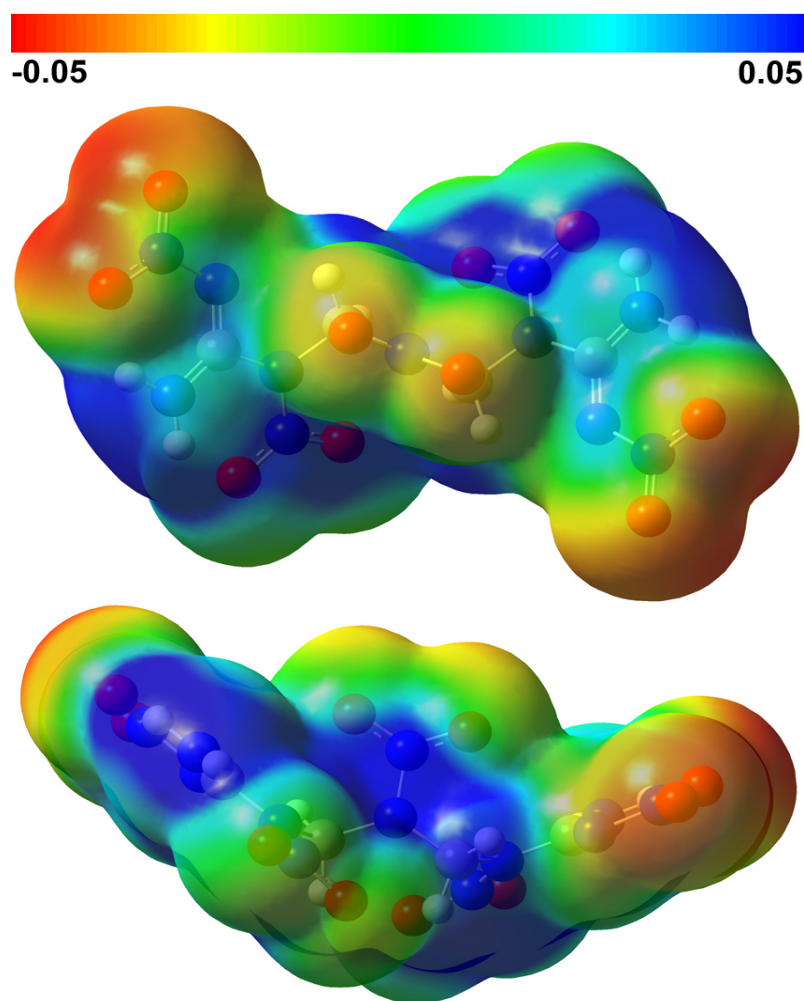
D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$
N5–H5a $\cdots$ O4	0.934 Å	1.828 Å	2.540 Å	130.96°	–0.892 Å intra
N5–H5b $\cdots$ O2	0.854 Å	2.077 Å	2.599 Å	118.79°	–0.643 Å intra
N5–H5b $\cdots$ O4	0.854 Å	2.348 Å	2.861 Å	118.92°	–0.372 Å inter
N5–H5a $\cdots$ O3	0.934 Å	2.563 Å	3.196 Å	125.30°	–0.157 Å inter
N5–H5b $\cdots$ O2	0.854 Å	2.365 Å	3.022 Å	134.15°	–0.355 Å inter
C1–H1a $\cdots$ O5	0.949 Å	2.598 Å	3.313 Å	132.42°	–0.122 Å inter
Dipolare Wechselwirkungen $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{C–O}) < 3.22 \text{ Å}^{[15]}$				C2–O3	2.923 Å inter
Dipolare Wechselwirkungen $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{N–O}) < 3.07 \text{ Å}^{[15]}$				N3–O4	2.924 Å inter

**Tabelle 26:** Details der Röntgenstrukturanalyse von **1**, **2**, **3 · 3 Dioxan**, **APX**

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3 · 3 Dioxan</b>	<b>APX</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub> , 3 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	340.20	237.16	736.61	384.22
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> [Å]	11.2029(3)	10.2807(9)	6.6377(6)	8.9909(3)
<i>b</i> [Å]	11.8921(3)	9.5524(5)	9.3860(10)	6.3392(2)
<i>c</i> [Å]	9.4041(2)	10.0179(8)	13.6614(13)	23.4311(8)
$\alpha$ [°]	90	90	98.607(9)	90
$\beta$ [°]	108.830(1)	115.886(11)	95.800(8)	90
$\gamma$ [°]	90	90	100.410(9)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1185.82(5)	885.10(14)	820.47(14)	1335.46(8)
<i>Z</i>	4	4	1	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.906	1.780	1.491	1.911
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.182	0.168	0.133	0.183
<i>F</i> (000)	696	488	386	784
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71069	0.71069	0.71069	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	200(2)
$\theta$ min-max [°]	3.13–27.49	4.26–28.94	4.19–28.70	3.13–23.35
Index area	$-13 \leq h \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$	$-7 \leq h \leq 8$	$-10 \leq h \leq 10$
	$-14 \leq k \leq 14$	$-11 \leq k \leq 11$	$-10 \leq k \leq 11$	$-7 \leq k \leq 7$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-12 \leq l \leq 12$	$-16 \leq l \leq 16$	$-28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	8634	10713	5147	7353
Unabhängige Reflexe	2322	1740	3167	1221
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	2133	1216	962	1038
Parameter/ Beschränkungen	177/0	173/0	298/0	135/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0526/0.0490	0.0487/0.0301	0.1857/0.0450	0.0472/0.0389
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.1347/0.1321	0.0691/0.0654	0.0447/0.0347	0.1077/0.1024
GooF	1.073	0.907	0.619	1.157
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.68 / -0.29	+0.17 / -0.18	+0.21 / -0.26	+0.21 / -0.27
Messkürzel/CCD	nn508 / -	fx382 / -	fx392 / -	nn388 / 757222

### 2.2.9 Quantenmechanische Betrachtungen

Zur Veranschaulichung des berechneten elektrostatischen Potentials von **APX** wird *GaussView 4.1*<sup>[16]</sup> verwendet. In Abbildung 72 ist die Elektronendichte entlang einer dreidimensionalen Isofläche ( $0.001 \text{ Elektronen Bohr}^{-3}$ ) dargestellt, wobei die Werte des elektrostatischen Potentials im Bereich  $\pm 0.05 \text{ Hartree}$  liegen. Extrem elektronenreiche Regionen ( $V(r) < 0.05 \text{ Hartree}$ ) sind rot dargestellt, während extrem elektronenarme Regionen ( $V(r) > 0.05 \text{ Hartree}$ ) blau gekennzeichnet sind. Aus dem Muster des berechneten elektrostatischen Potentials auf der Moleküloberfläche können Aussagen über die Schlagempfindlichkeiten dieser Moleküle getroffen werden<sup>[17]</sup>. Während in nicht-energetischen organischen Molekülen das positive Potential flächenmäßig groß ausgeprägt, aber nur schwach bzgl. der Intensität ist, sind für Nitro- und Azo-Verbindungen diese elektropositiven Potentialregionen größer und stärker ausgeprägt und können mit einer erhöhten Schlagempfindlichkeit der Substanz korreliert werden. Für **APX** werden entlang des organischen Rückgrates große und intensitätsstarke positive Potentialregionen gefunden, während die negativen Potentialregionen auf die Sauerstoffatome der Nitro-Gruppen beschränkt sind, im Besonderen auf die der terminalen Nitriminfunktionen.



**Abbildung 72:** Berechnetes elektrostatisches Potential von **APX**, rote Oberflächen präsentieren extrem elektronenreiche Regionen, blaue Oberflächen extrem elektronenarme Regionen.

## 2.3 Energetische Eigenschaften

### 2.3.1 Thermoanalytik und Sensitivität

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie in einem *Linseis PT10* DSC Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Zusätzlich wurden für **ADNQ** und **APX** entsprechend der UN3C-Anforderung Messungen zur thermischen Stabilität bei  $75^\circ\text{C}$  in einem *Systag FlexyTSC Radex* Ofen durchgeführt, wobei beide Verbindungen keinerlei Zersetzung zeigten. Zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit wurden Messungen am BAM (Bundesanstalt für Materialforschung) Fallhammer entsprechend der STANAG 4489 durchgeführt. Die Reibeempfindlichkeit wurde an einem BAM Reibeapparat durchgeführt, wobei nach STANAG 4487 verfahren wurde. Die Bestimmung der elektrostatischen Sensitivität wurde an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* durchgeführt. Zur Klassifizierung der Substanzen werden die UN-Empfehlungen herangezogen, wonach die Empfindlichkeit gegenüber äußeren Stimuli sich wie folgt definiert: Schlagempfindlichkeit: insensitiv  $> 40 \text{ J}$ , wenig sensitiv  $\geq 35 \text{ J}$ , sensitiv  $\geq 4 \text{ J}$  und sehr sensitiv  $\leq 3 \text{ J}$ ; Reibeempfindlichkeit: insensitiv  $> 360 \text{ N}$ , wenig sensitiv  $= 360 \text{ N}$ , sensitiv  $< 360 \text{ N}$  und  $> 80 \text{ N}$ , sehr sensitiv  $\leq 80 \text{ N}$ , extrem sensitiv  $\leq 10 \text{ N}$ .

Die Alkalimetallsalze des N,N'-Dinitroguanidins zeigen sich gegenüber Schlag- und Reibeinitiiierung sensitiv, während die Erdalkalimetallsalze aufgrund des vorhandenen Kristallwassers nur wenig sensitiv gegenüber äußeren Stimuli sind. Verglichen hierzu ist **CuDNQ<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sehr sensitiv gegenüber Schlag. Höchste Vorsicht ist im Umgang mit **AgDNQ** geboten. Es erwies sich sehr sensitiv gegenüber Schlag, Reibung und auch elektrostatischer Entladung. Zur Desensibilisierung von Silber-N,N'-dinitroguanidinat, welches ein wichtiges Synthon für weitere Synthesen darstellt, wurde das Addukt mit Acetonitril isoliert und bzgl. seiner energetischen Eigenschaften untersucht, wobei die Schlagempfindlichkeit auf  $25 \text{ J}$  reduziert ist. Sämtliche physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metallsalze von N,N'-Dinitroguanidin sind in Tabelle 27 zusammengefasst, wobei die Dehydratisierungstemperaturen, soweit im DSC-Experiment beobachtbar, aufgeführt sind. Für **SrDNQ<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O** tritt die Dehydratisierung in zwei Stufen auf, da es sich wie unter Kapitel 2.2.3.8 beschreiben, sowohl um koordinativ an das Strontium-Kation, als auch um nicht koordinativ gebundenes Kristallwasser handelt. Bezüglich der Eigenschaften als Farbgeber wurden Flammtests ausgewählter Metallsalze durchgeführt (siehe Abbildung 73), welche insbesondere aufgrund der geringen Rußbildung von potentiell Interesse für zukünftige Anwendungen sein könnten. Zusätzlich wurden **KDNQ** und **CsDNQ** auf ihre Eigenschaften als Komponenten in IR-Täuschkörpern untersucht (siehe Abbildung 74), wobei die Formulierungen in Anlehnung an die BLACK-NITE-Zusammensetzung angefertigt wurden<sup>§</sup>.

<sup>§</sup> Für die Anfertigung der Presslinge sei Susanne Scheutzow, M.Sc. gedankt.

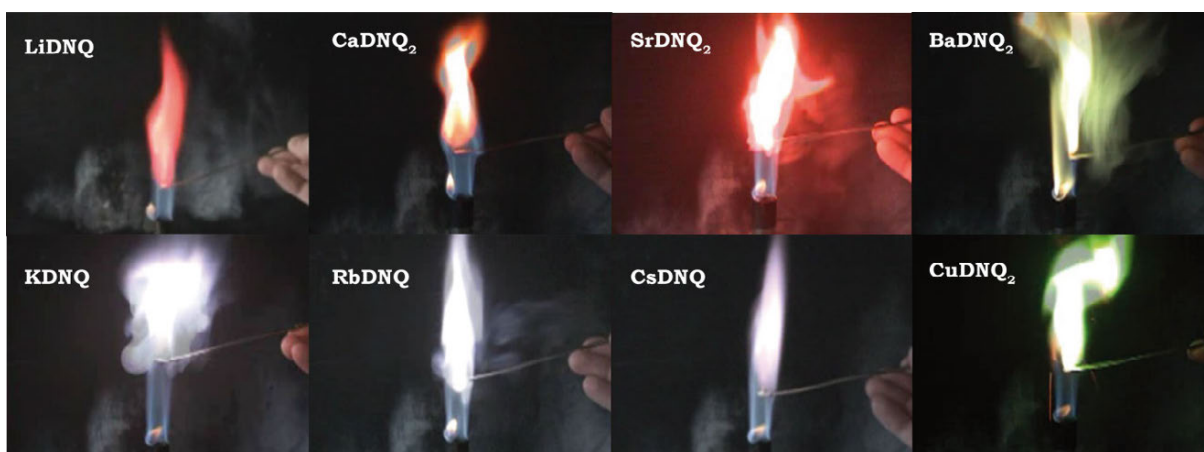


**Tabelle 27:** Thermische Stabilität und Sensitivität der Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins

	<b>LiDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O</b>	<b>NaDNQ · 2 H<sub>2</sub>O</b>	<b>KDNQ</b>	<b>RbDNQ</b>	<b>CsDNQ</b>	<b>AgDNQ</b>
Flammfarbe	rot	gelb	blauweiß	blauweiß	violett	–
Wasserverlust	–	97	–	–	–	–
<i>T</i> <sub>Zer</sub> / °C	179	170	174	186	177	167
IS / J	> 7	> 7	> 9	> 16	> 7	> 3
FS / N	> 144	> 360	> 160	> 120	> 192	> 60
ESD / J	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	> 0.03

	<b>Mg(6 H<sub>2</sub>O) (DNQ)<sub>2</sub></b>	<b>Ca(DNQ)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O</b>	<b>Sr(DNQ)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O</b>	<b>Ba(DNQ)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O</b>	<b>Cu(DNQ)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</b>	<b>AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN</b>
Flammfarbe	–	orange	rot	grün	grün	–
Wasserverlust	134	122	80/ 101	74	139	n.b.
<i>T</i> <sub>Zer</sub> / °C	168	147	202	167	203	n.b.
IS / J	> 40	> 40	> 30	> 40	> 3	> 25
FS / N	> 360	> 360	> 360	> 192	> 240	> 40
ESD / J	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–	n.d.	> 0.025

**Abbildung 73:** Flammfarben ausgewählter Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins.**Abbildung 74:** IR-Täuschkörper mit BLACK-NITE-Formulierung und Abbrandtests.

Die thermische Stabilität der stickstoffreichen Salze des N,N'-Dinitroguanidins zeigt eine extreme Abhängigkeit von der Natur des Kations. Vor allem Kationen mit hydrazinartiger Funktionalität im Kation zeigen schlechte thermische Stabilitäten, was exemplarisch mit **HyDNQ** (111 °C) und **TAGDNQ** (137 °C) belegt werden kann. Die Ursache hierfür ist die nucleophile Reaktion des N,N'-Dinitroguanidin-Anions mit der im Gleichgewicht

vorhandenen freien Base. Zusätzlich wird die Sensitivität der Systeme gegenüber äußeren Stimuli wie Schlag und Reibung negativ beeinflusst, weshalb diese Verbindungen als sehr sensitiv klassifiziert werden muss. Durch Einführung guanlyartiger Kationen wird die thermische Stabilität deutlich verbessert, wobei hier das Guanlyuronium-Salz mit 217 °C anzuführen ist. Gleichzeitig zeigen sich die beschriebenen Verbindungen insensitiv gegenüber Schlaginitiierung und könnten daher von potentiell Interesse als sicher handhabbare hochenergetische Materialien sein. Im Zuge der Untersuchungen wurden diverse heterozyklische kationische Systeme untersucht. Im Falle der Tetrazol-basierenden Kationen kann durch Einführung von Methyl-Gruppen ins Kation die thermische Stabilität von 179 °C auf 205 °C gesteigert werden, wobei sich die Sensitivität gegenüber Schlaginitiierung von > 7 J für **ATDNQ · H<sub>2</sub>O** auf > 25 J für **DMATDNQ** verbessert. Die Einführung einer zusätzlichen Aminfunktion, siehe **DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O**, führt zu einer Erniedrigung der thermischen Stabilität und gleichzeitig zu sehr sensitiven Materialien. Die Triazol-basierenden Systeme zeigen sich als schlaginsensitiv mit Zersetzungstemperaturen von 199 °C (**TrDNQ**) bis 230 °C (**DATrDNQ**). Den besten Kompromiss im Rahmen der untersuchten kationischen Systeme stellt **ADNQ** dar, welches wasserfrei zugänglich ist, im Vergleich zu N,N'-Dinitroguanidin deutlich verbesserte Sensitivitätswerte aufzeigt (IS > 10 J, FS > 252 N, ESD > 0.4 J) und thermisch bis 199 °C stabil ist.

Während die stickstoffreichen Salze des N,N'-Dinitroguanidins (ohne Hydrazin-Einheit im Kation) gleichwertige oder verbesserte thermische Stabilität mit geringerer Sensitivität kombinieren, ergibt sich für die kovalenten N,N'-Dinitroguanidin-Derivate ein gegenläufiger Trend. Sämtliche Systeme sind als sensitiv bis sehr sensitiv zu klassifizieren, wobei die thermische Stabilität von symmetrischen Systemen höher ist, als bei unsymmetrischen Systemen. Die Einführung zusätzlicher Methylennitramin-Funktionen und eine damit verbundene Verlängerung der offenkettigen Methylennitraminkette, führt zu einer thermischen Stabilisierung, welche für **APX** als Optimum bei 174 °C gefunden wurde.

Als potentieller Zersetzungsmechanismus der N,N'-Dinitroguanidin-Derivate muss, neben dem Abbau durch starke Nucleophile, vorallem der homolytische N-N-Bindungsbruch diskutiert werden. Die für **2** und **3 · 3 Dioxan** erläuterte Verdrehung der inneren Nitrofunktion des Dinitroguanidino-Substituenten aus der Guanidinebene (60.0(1)° bzw. 89.8(3)°) und die signifikant erniedrigten Zersetzungstemperaturen von 124 °C für **2** bzw. 144 °C für **3 · 3 Dioxan**, könnten ein Indiz für den postulierten Mechanismus sein. Analog zur Zersetzung von Trinitrotoluol<sup>[18]</sup>, könnte ebenso der Angriff der terminalen Nitrofunktion auf die α-NH<sub>2</sub>-Funktion stattfinden und so über die aci-Form den Dinitroguanidino-Substituenten unter C-N-Bindungsbruch und N<sub>2</sub>O-Entwicklung abbauen.

Sämtliche Zersetzungstemperaturen, sowie Sensitivitäten gegenüber äußerer Stimuli finden sich in Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30 wieder.



### 2.3.2 Detonationsparameter

Alle Berechnungen im Vorfeld wurden mit dem *Gaussian G03W (revision B.03)* Programm-Paket<sup>[19]</sup> durchgeführt, wobei die modifizierte CBS-4M-Methode nach PETERSSON et al. verwendet wurde<sup>[20]</sup>. Die Enthalpien der Gasphasenspezies werden gemäß der Atomisierungs-Energie-Methode<sup>[21]</sup> nach Gleichung (1) berechnet:

$$\Delta_f H^0_{(g, M)} = H_{(M)} - \sum_{\text{atom}} H^0 + \sum_{\text{atom}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

Für kovalente N,N'-Dinitroguanidin-Derivate wurde die Sublimationswärme über das TROUTMAN-Gesetz empirisch abgeschätzt<sup>[22]</sup>. Für Salze des N,N'-Dinitroguanidins wurde die Gitterenergie entsprechend der molekularen Volumina nach JENKINS et al. abgeleitet<sup>[23]</sup>. Die so erhaltene molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_m$  wird für die Berechnung der Detonationsparameter in die molare Standardbildungsenergie  $\Delta_f U_m$  nach Gleichung (2) umgerechnet, wobei  $n$  die Differenz an gasförmigen Komponenten ist.

$$\Delta_f U_m = \Delta_f H_m - \Delta n RT \quad (2)$$

Für die Berechnung der Detonationsparameter wurde das Programm-Paket *EXPLO5 (Version 5.04)* benutzt<sup>[24]</sup>, welches unter Verwendung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON (BKW) Zustandsgleichung für gasförmige Detonationsprodukte und der COWAN-FICKETT Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff die Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CHAPMAN-JOUGUET-Punkt berechnet. Als Parametersatz für die BKW-Zustandsgleichung wurde BKWG verwendet ( $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.096$ ,  $\kappa = 17.56$ ,  $\theta = 4950$ ), wobei  $X_i$  der Molanteil und  $k_i$  das molare Covolumen des gasförmigen Produktes  $i$  sind (siehe Gleichung (3)).

$$pV / RT = 1 + x e^{\beta x} \quad x = (\kappa \sum X_i k_i) / [V(T + \theta)]^a \quad (3)$$

Als Input für die Materialdichten wurden, soweit nicht anders vermerkt, die theoretisch maximalen Dichten (TMD) der experimentellen Röntgeneinkristallmessung verwendet. Alternativ wurde die Kristalldichte über pycnometrische Messung bestimmt oder durch Vergleich mit analogen Systemen abgeschätzt.

Die Detonationsgeschwindigkeit von N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**) wurde bei einer Kristalldichte von  $1.903 \text{ g cm}^{-3}$  mit  $9007 \text{ m s}^{-1}$  berechnet. Für salzartige Verbindungen, welche eine hydrazinartige Funktionalität im Kation besitzen, werden vergleichbare oder verbesserte Detonationsgeschwindigkeiten berechnet, wobei hier **HyDNQ**, sowie **TAGDNQ** mit Detonationsgeschwindigkeiten von  $9289 \text{ m s}^{-1}$  bzw.  $8906 \text{ m s}^{-1}$  aufzuführen sind. Verglichen mit **GDNQ** ( $8269 \text{ m s}^{-1}$ ) führt die Substitution der  $\text{NH}_2$ -Funktion durch eine OH-Funktion in **UDNQ** ( $8489 \text{ m s}^{-1}$ ) zu einer Leistungssteigerung, die in der deutlich verbesserten Dichte begründet liegt. Für **AFDNQ** wurde die Kristalldichte im Abgleich mit bekannten 5-Aminotetrazolium-Salzen auf  $1.70 \text{ g cm}^{-3}$  geschätzt, während für **GUDNQ** die Abschätzung mit bekannten Guanyl-Salzen eine Materialdichte von  $1.75 \text{ g cm}^{-3}$  möglich erscheinen lässt. Für die Tetrazol-basierenden Salze des N,N'-Dinitroguanidins wurden die besten Detonationsparameter für **ATDNQ · H<sub>2</sub>O** mit einer Detonationsgeschwindigkeit von

8812 m s<sup>-1</sup> berechnet. Durch Einführung zusätzlicher Methylfunktionen ins Kation sinkt die Kristalldichte und infolgedessen die Detonationsparameter in der Reihe **ATDNQ · H<sub>2</sub>O** (1.782 g cm<sup>-3</sup>, 8812 m s<sup>-1</sup>), **MATDNQ** (1.707 g cm<sup>-3</sup>, 8544 m s<sup>-1</sup>), sowie **DMATDNQ** (1.627 g cm<sup>-3</sup>, 8158 m s<sup>-1</sup>). Die Einführung von Aminfunktionen ins Kation liefert für **DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O** aufgrund der höchsten Endothermie in der Standardbildungsenergie die besten Leistungsparameter. Für Triazol-basierende N,N'-Dinitroguanidin-Salze ergeben sich fast identische Detonationsgeschwindigkeiten, da der geringer werdende endotherme Charakter in der Reihe **TrDNQ**, **ATrDNQ**, **DATrDNQ** der verbesserten Kristalldichte entgegenwirkt. Im Rahmen der untersuchten kationischen Systeme ist **ADNQ** hervorzuheben, das unter den stickstoffreichen Salzen ohne Hydrazineinheit im Kation die besten Detonationsparameter besitzt und im Gegensatz zu **ATDNQ · DNQ** wasserfrei darstellbar ist. Die Detonationsparameter aller stickstoffreichen Salze des N,N'-Dinitroguanidins finden sich in Tabelle 28 und Tabelle 29 zusammengefasst.

Während sämtliche Salze geringere Detonationsdrücke aufweisen als N,N'-Dinitroguanidin (**DNQ**), zeigt sich bei den kovalenten Dinitroguanidin-Derivaten ein gegenläufiger Trend. Durch Einführung energetischer Alkylketten zeigen die Verbindungen **1–5** und **APX** gleichwertige oder verbesserte Detonationsparameter. Durch pycnometrische Messungen konnte gezeigt werden, dass die Verlängerung der Methylenitraminkette für **4** und **5** keine Verbesserung der Materialdichten erbringt. Das Optimum der Detonationsparameter wurde für **APX** mit einer Detonationsgeschwindigkeit von 9216 m s<sup>-1</sup> und einem Detonationsdruck von 408 kbar gefunden, was eine Konsequenz der hohen Kristalldichte von 1.911 g cm<sup>-3</sup> ist. Hierdurch ist **APX** Oktogen überlegen, was mit vergleichbarer Dichte von 1.905 g cm<sup>-3</sup> eine berechnete Detonationsgeschwindigkeit von 9058 m s<sup>-1</sup> aufweist. Die endotherme Standardbildungsenergie von 909 kJ kg<sup>-1</sup> wurde durch Verbrennungskalorimetrie mit einem Wert von 886 kJ kg<sup>-1</sup> bestätigt.

Zur Bestätigung der berechneten Detonationsgeschwindigkeit wurde für **APX** die experimentelle Detonationsgeschwindigkeit mit *EXPLOMET-FO2000* der Firma *OZM* bestimmt<sup>\*\*</sup>. Über optische Glasfaserkabel wird die Detonationsfront anhand der Lichterscheinung detektiert. Im Rahmen der Durchführung wurde ein 14 mm Polyethylenrohr mit zwei optischen Glasfaserkabeln im Abstand von 2.0 cm ausgestattet und für das Experiment mit 8.5 g **APX** beladen, welches mittels eines Wachsstifts verpresst wurde. Als Boosterladung wurde 0.5 g PETN verwendet. Zur Initiierung wurde ein elektrischer Detonator aus 0.8 g PETN und 0.2 g Bleiazid verwendet. Die experimentelle Detonationsgeschwindigkeit bei einer Ladungsdichte von 0.63 g cm<sup>-3</sup> wurde mit 4853 m s<sup>-1</sup> gemessen, was in guter Übereinstimmung mit der berechneten Detonationsgeschwindigkeit von 4457 m s<sup>-1</sup> ist. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der Messung sind zur Illustration in Abbildung 77 dargestellt.

<sup>\*\*</sup> Für die Durchführung der experimentellen Detonationsgeschwindigkeitsmessung sei Susanne Scheutzwow, M.Sc. an dieser Stelle gedankt.

**Tabelle 28:** Energetische Eigenschaften stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidin-Salze (Teil 1)

Verbindung	DNQ	ADNQ	HyDNQ	GDNQ	AGDNQ	TAGDNQ	UDNQ	ANGDNQ · 2.5 H <sub>2</sub> O	AFDNQ · 0.5 H <sub>2</sub> O
Summenformel	CH <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> N <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>13</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4.5</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	149.0	166.1	181.1	208.1	223.2	253.2	209.1	305.2	243.1
Schlagempfindlichkeit IS <sub>[J]</sub>	> 6	> 10	> 2	> 40	> 15	> 4	> 40	> 12	n.b.
Reibeempfindlichkeit FS [N]	> 96	> 252	> 60	> 240	> 144	> 80	> 240	> 288	n.b.
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.4	> 0.4	> 0.08	> 0.25	> 0.20	> 0.30	> 0.40	> 0.20	n.b.
Sauerstoffbilanz Q [%]	5.4	-9.6	-13.3	-30.7	-32.3	-34.8	-19.1	-13.1	-23.8
Zersetzungstemperatur T <sub>zer</sub> [°C]	169	199	111	173	136	137	164	118	123
Dichte ρ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.903	1.735	1.789	1.683	1.725	1.718	1.769	1.705	1.70*
ΔH <sup>o</sup> [kJ kg <sup>-1</sup> ]	280	-38	771	-168	330	1146	-726	84	1652
ΔU <sup>o</sup> [kJ kg <sup>-1</sup> ]	380	81	894	-49	452	1273	613	210	1763
Explosionswärme Q <sub>v</sub> [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-5390	-5541	-6027	-4533	-4808	-5227	-4749	-6217	-5689
Explosionstemperatur T <sub>ex</sub> [K]	4076	3857	3962	3220	3298	3451	3437	4025	3984
Detonationsdruck p [kbar]	374	331	375	269	300	321	305	342	315
Detonationsgeschwindigkeit D [m s <sup>-1</sup> ]	9007	8834	9289	8269	8617	8906	8489	9001	8722
Gasvolumen V [L kg <sup>-1</sup> ]	788	872	892	857	869	885	825	893	830
Spezifischer Impuls I <sub>sp</sub> (p = 60 bar) [s]	242	255	264	223	231	244	235	266	255

\* Materialdichte relativ zu 5-Aminotetrazolium Salz (Literaturabgleich mit Perchlorat-Salz).

**Tabelle 29:** Energetische Eigenschaften stickstoffreichen N,N'-Dinitroguanidin-Salze (Teil 2)

Verbindung	GUDNQ	ATDNQ · H <sub>2</sub> O	MATDNQ	DMATDNQ	DATDNQ · 0.5 H <sub>2</sub> O	TrDNQ	ATrDNQ	DATrDNQ
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>9</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>11</sub> O <sub>4.5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	251.2	252.2	248.2	262.2	249.2	218.1	233.15	248.2
Schlagempfindlichkeit IS <sub>[J]</sub>	> 40	> 7	> 10	> 25	< 1	> 40	> 40	> 40
Reibempfindlichkeit FS [N]	> 324	> 216	> 160	> 192	> 60	> 288	> 160	> 192
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.60	> 0.10	> 0.30	> 0.20	> 0.25	> 0.40	> 0.30	> 0.30
Sauerstoffbilanz Ω [%]	-35.0	-19.0	-38.7	-54.9	-22.5	-36.7	-37.7	-38.7
Zersetzungstemperatur T <sub>zer</sub> [°C]	217	179	198	205	165	199	210	230
Dichte ρ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.75*	1.782	1.707	1.627	1.729	1.757	1.76**	1.777
Δ <sub>r</sub> H° [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-928	533	1405	1207	1325	1049	885	742
Δ <sub>r</sub> U° [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-815	646	1515	1320	1434	1151	991	852
Explosionswärme Q <sub>v</sub> [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-3854	-5178	-5330	-5062	-5150	-5270	-4963	-4685
Explosionstemperatur T <sub>ex</sub> [K]	2911	3685	3696	3415	3758	3739	3551	3338
Detonationsdruck p [kbar]	262	331	298	255	310	306	301	301
Detonationsgeschwindigkeit D [m s <sup>-1</sup> ]	8080	8812	8544	8158	8637	8521	8510	8546
Gasvolumen V [L kg <sup>-1</sup> ]	823	840	807	798	829	767	790	808
Spezifischer Impuls I <sub>sp</sub> (p = 60 bar) [s]	198	246	238	221	245	235	227	220

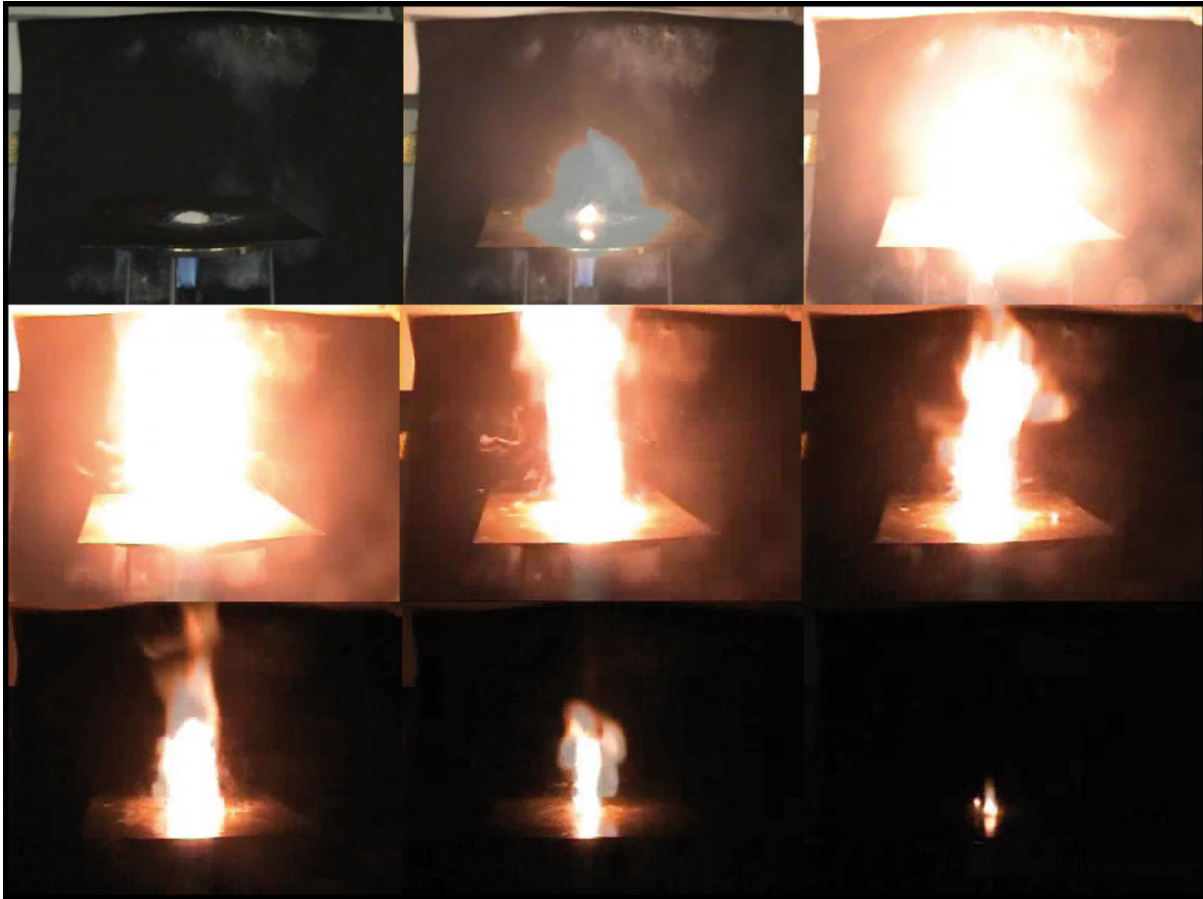
\* Materialdichte relativ abgeschätzt aus Guanidinium-Salz (Literaturabgleich mit Perchlorat-Salz); \*\* Materialdichte geschätzt durch Abgleich mit TrDNQ und DATrDNQ.

**Tabelle 30:** Energetische Eigenschaften der kovalenten N,N'-Dinitroguanidin-Derivate

Verbindung	1	2	3	5	APX
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>16</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	340.2	237.1	472.1	532.3	384.2
Schlagempfindlichkeit IS[J]	> 6	> 3	> 3	> 3	> 3
Reibempfindlichkeit FS [N]	> 120	> 120	> 96	> 96	> 80
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.1	> 0.1	> 0.07	> 0.1	> 0.1
Sauerstoffbilanz $\Omega$ [%]	-14.1	-23.6	-20.3	-12.0	-8.3
Zersetzungstemperatur $T_{zer}$ [°C]	148	124	144	175	174
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.906	1.780	1.895*	1.90**	1.911
$\Delta_t H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	252	396	627	636	812
$\Delta_t U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	350	500	727	734	909
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-5907	-5963	-6100	-6234	-6330
Explosionstemperatur $T_{ex}$ [K]	4168	4076	4193	4367	4482
Detonationsdruck $p$ [kbar]	388	340	391	398	408
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	9036	8752	9084	9131	9216
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	740	767	740	741	743
Spezifischer Impuls $I_{sp}$ (p = 60 bar) [s]	253	256	257	256	256

\* Materialdichte aus pynametrischer Messung; \*\* Materialdichte abgeschätzt.

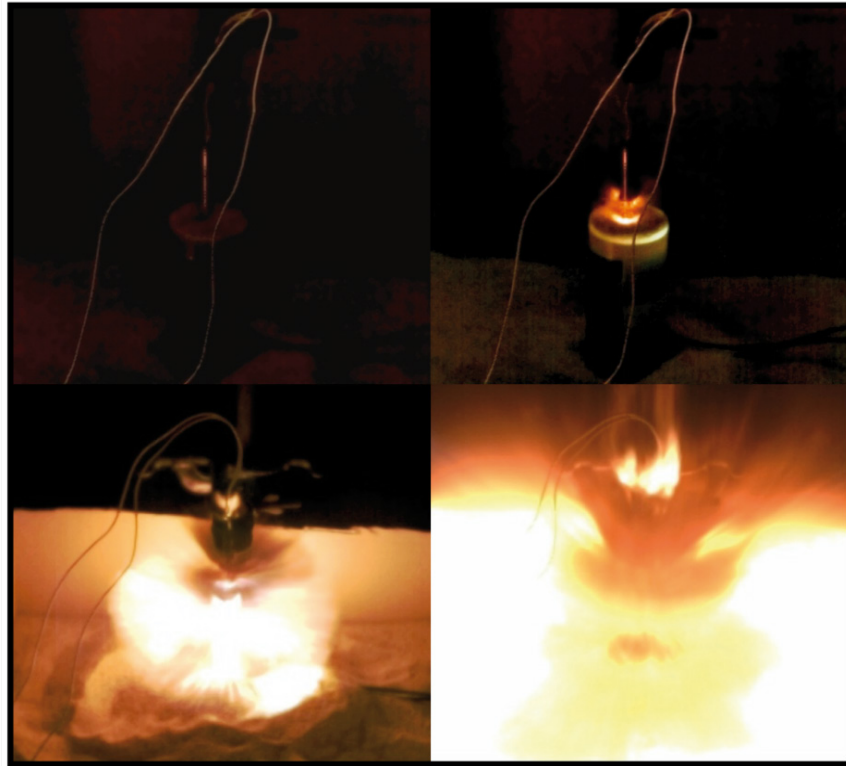
Das thermische Verhalten bei langsamer Wärmezufuhr bis zur Zersetzungstemperatur wird mit Hilfe des Hot-Plate-Tests analysiert. Hierbei werden 500 mg **APX** als Reinsubstanz (siehe Abbildung 75), sowie 500 mg einer polymergebundenen Formulierung von **APX** mit Glycidylazidopolymer (GAP) (siehe Abbildung 76) auf einer Kupferplatte indirekt durch einen Bunsenbrenner erhitzt. Für beide Substanzen konnte eine deflagrative Zersetzung beobachtet werden, welche nicht in eine Detonation überging.



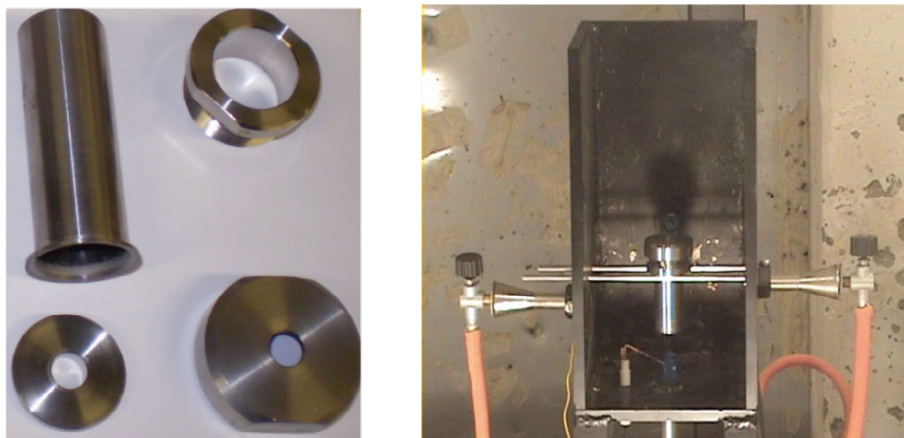
**Abbildung 75:** Hot-Plate-Test mit 500 mg **APX**.



**Abbildung 76:** Hot-Plate-Test einer Formulierung aus **APX**/GAP.



**Abbildung 77:** Hochgeschwindigkeitsbilder zur experimentellen Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit aus zwei unabhängigen Messungen von **APX** (4 Bilder  $\text{ms}^{-1}$ ).



19 g **APX** (10 mm Bohrung)



**Abbildung 78:** Stahlzylinder KOENEN-Test mit 10 mm Bohrungsdurchmesser von **APX**.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit und der Lagerbarkeit eines Explosivstoffes wurde ein KOENEN-Test für **APX** durchgeführt. Während RDX und HMX die Stahlhülse bis zu einer Bohrung von 8 mm zerstören, wurde für **APX** bei einer Ladungsmenge von 19 g und einer 10 mm Bohrung eine detonative Zersetzung beobachtet, wobei die resultierenden Fragmente der Stahlhülse in Abbildung 78 dargestellt sind. Hochgeschwindigkeitsbilder zur experimentellen Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit aus zwei unabhängigen Messungen von **APX** sind in Abbildung 77 dargestellt.

### 2.3.3 Weiterführende Materialstudien

In Kooperation mit der Firma *Diehl Defence Holding GmbH*<sup>††</sup> wurden zwei polymergebundene Formulierungen von **APX** hergestellt und diese bzgl. ihrer Stoßwellenempfindlichkeit in einem GAP-Test untersucht. Zusätzlich wurde die experimentelle Detonationsgeschwindigkeit vermessen, wobei die Detonationsfront durch ihre Leitfähigkeit mittels eines Oszilloskops zeitaufgelöst wird. Hierzu wurden 50 g **APX** auf 10 % Glycidylazidopolymer gebunden, indem Ethylacetat als Antisolvens für **APX** verwendet wurde und die endständigen OH-Funktionalitäten mit Isophorondiisocyanat (IPDI) unter Eisenacetylacetonat ( $\text{Fe}(\text{acac})_2$ ) Katalyse vernetzt wurden. Alternativ hierzu wurde eine Formulierung mit dem Weichmacher Adipinsäurediäthylester (DOA) und HYTEMP hergestellt, wobei die Massenverhältnisse 92:6:2 betragen. Analog zur APX/GAP-Formulierung wurde die APX/DOA/HYTEMP-Formulierung ebenfalls mit IPDI und  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  vernetzt. Beide Formulierungen, als auch **APX** wurden bzgl. der Güte ihrer Beschichtung über rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen untersucht (siehe Abbildung 80 und Abbildung 81). Während **APX** als Reinsubstanz morphologisch dünne, blättchenartige Strukturen ausbildet, was für die physikalischen Eigenschaften wie die Empfindlichkeit gegenüber äußeren Stimuli negativ zu bewerten ist, sind für beide Formulierungen kugelförmige Konglomerate zu erkennen. Die Formulierungen wurden bzgl. ihrer Empfindlichkeiten gegenüber Schlag- und Reibeinitiiierung untersucht. Während sich **APX** als Reinsubstanz sehr sensitiv gegenüber äußerer Stimuli verhält, zeigt sich die Formulierung mit Weichmacher und HYTEMP-Polymer deutlich weniger sensitiv. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 31 wiedergegeben.

**Tabelle 31:** Sensitivitätsdaten von **APX**, sowie der **APX** Formulierungen.

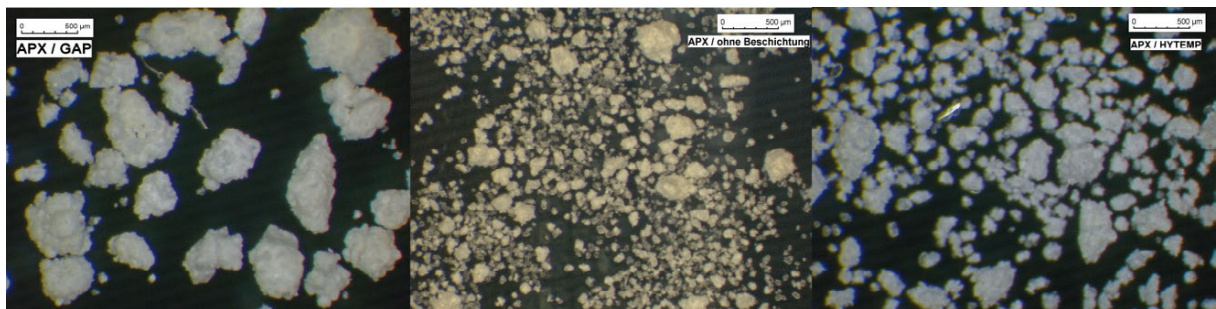
	<b>APX</b>	<b>APX/</b> GAP (10%)	<b>APX/</b> DOA/ HYTEMP
IS	> 3 J (500–1000 $\mu\text{m}$ )	> 3 J (500–1000 $\mu\text{m}$ )	> 9 J (500–1000 $\mu\text{m}$ )
FS	> 80 N (100–500 $\mu\text{m}$ )	> 120 N (500–1000 $\mu\text{m}$ )	> 144 N (100–500 $\mu\text{m}$ )
ESD	> 0.10 J	> 0.08 J	> 0.18 J

Für die Durchführung des *Small-Scale-Water-GAP* Tests wurden beide Formulierungen mit 1.5 kbar Druck in Anlehnung an die Formulierung DXP 1340/2 der Firma *Diehl* verpresst.

<sup>††</sup> An dieser Stelle sei Dipl.-Chem. Oliver Pham ganz besonders für die zeitaufwändigen präparativen Vorbereitung der GAP Versuche gedankt, sowie Dr. Arno Hahma für die Anweisung und Leitung bei der Durchführung der Tests.



Beide Formulierungen zeigten exzellente Pressbarkeit, wobei die Materialdichte für APX/DOA/HYTEMP mit  $1.627 \text{ g cm}^{-3}$  und für APX/GAP mit  $1.651 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt wurde. Bezogen auf die maximal erreichbare theoretische Dichte (TMD) ergibt sich bei Annahme eines offenkettigen Zusammenhangs zwischen Polymer und **APX** 88 % der TMD für die GAP-Formulierung und 89 % für die DOA/HYTEMP-Formulierung, wobei die Pressdichten durch Wahl geeigneter Korngrößen noch optimiert werden können. Als Geberladung für den GAP-Test wurde graphitisiertes Hexogen verwendet, welches über einen elektrischen Detonator initiiert wurde. Basierend auf dem Insensitivitätskriterium für Schockwelleninitiiierung wurde zwischen Geberladung und **APX**-Formulierung eine 15 mm bzw. 20 mm hohe Wassersäule verwendet. Bei Insensitivität darf die im Versuchsaufbau verwendete Stahlplatte nicht penetriert sein.

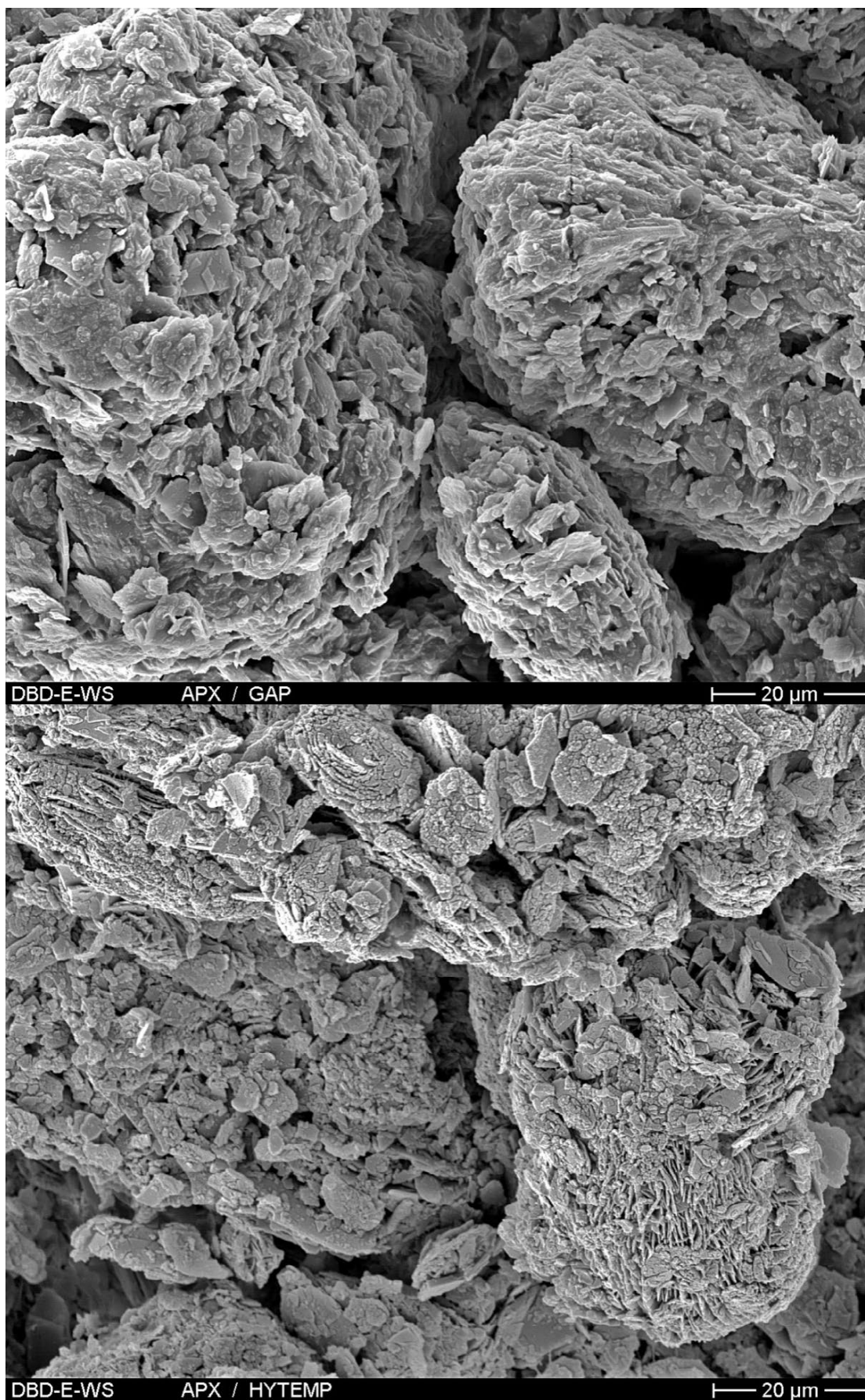


**Abbildung 79:** Optische Mikroskopie von **APX** und **APX**-Formulierung.



**Abbildung 80:** Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahme von **APX**. Details der Messung: Au-Bedampfung, Katodenspannung 12 keV, Spotsize 50 nm, Kippung 15°, Vergrößerungsstufe 1000:1.

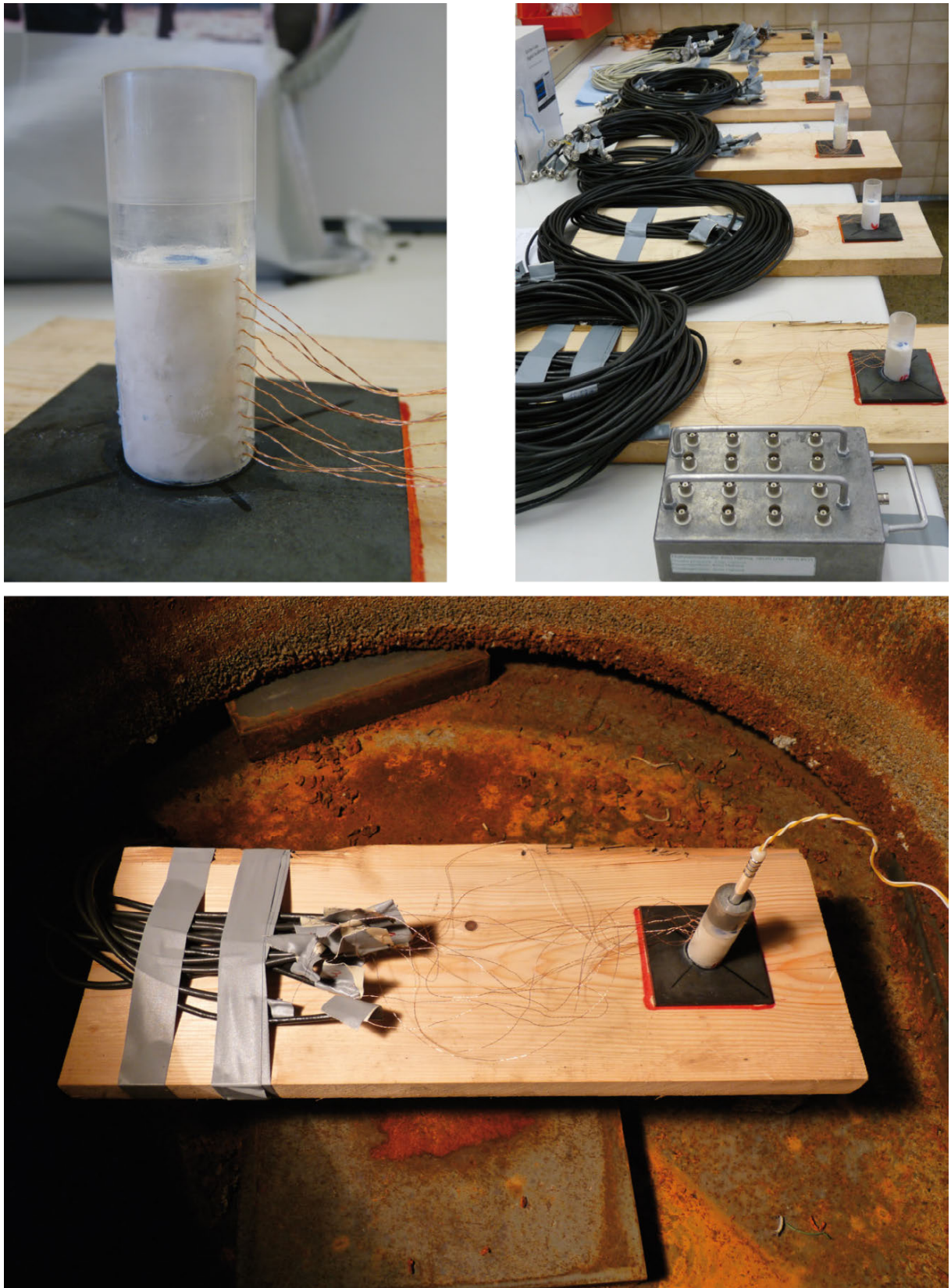




**Abbildung 81:** Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen von **APX/GAP** bzw. **APX/DOA/HYTEMP** (Vergrößerungssrufe 1000:1). Details der Messung: Au-Bedampfung, Katodenspannung 12 keV, Spotsize 50 nm, Kippung 15°, Vergrößerungsstufe 1000:1.

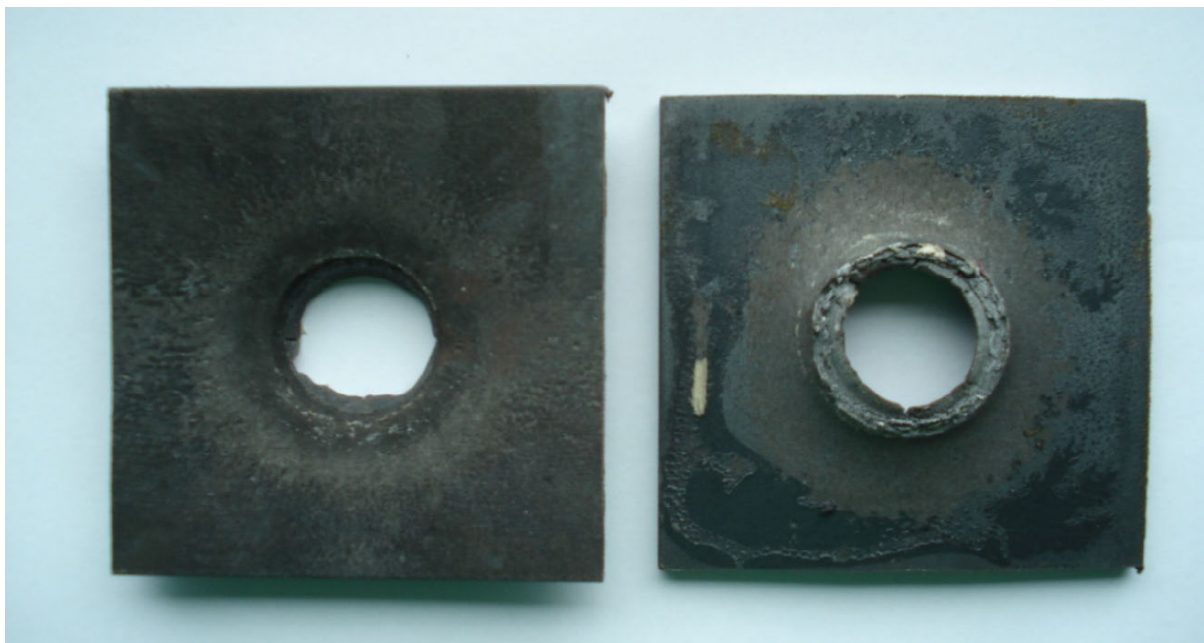


Zur Detektion der Detonationsfront wurden Kupferdrähte im Abstand von 3 mm zueinander an der **APX**-Formulierung angebracht und diese über Koaxialkabel mit einem Oszilloskop verbunden (siehe Abbildung 82).



**Abbildung 82:** Kombiniertes GAP-Test mit experimenteller Detonationsgeschwindigkeitsmessung von **APX**-Formulierungen.

Sowohl die GAP- als auch die DOA/HYTEMP-Formulierungen des **APX** zeigen sich gegenüber Schockwelleninitiierung sowohl bei 15 mm, als auch bei 20 mm Wassersäule positiv, weshalb die Ladungen entsprechend der Kriterien als sensitiv einzustufen sind. Das Resultat des Small Scale-Water-GAP-Test ist in Abbildung 83 wiedergegeben.



**Abbildung 83:** Anzeigeplatten aus Stahl des GAP-Tests.

Bedingt durch den geringen Ladungsdurchmesser ergeben sich erhebliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit der untersuchten **APX**-Formulierungen. Die verwendeten Messsonden (Kupferdrähte) konnten als Folge des klein dimensionierten Aufbaus nicht auf konstanten Ladungsabstand eingestellt werden. Da sich die Detonationsfront nicht plan durch die Sprengladung fortpflanzt, ergeben sich je nach Sondenposition zu kurze bzw. zu lange Zeitintervalle. Desweiteren sind die Oszilloskopsignale aufgrund der kurzen Abstände der Sonden zueinander überlagert und aufgrund des geringen Ladungsdurchmessers intensitätsschwach. Eine verlässliche Aussage über die Detonationsgeschwindigkeit der **APX**-Formulierungen kann aus diesen Gründen nicht getroffen werden.

### 3 Fazit

Die im Rahmen dieses Kapitels untersuchten N,N'-Dinitroguanidin-Derivate zeigen im Vergleich zu Dinitroharnstoff-Derivaten deutlich verbesserte Thermostabilitäten. Entsprechend den UN-Empfehlungen sind die Alkalisalze des N,N'-Dinitroguanidins als sensitiv gegenüber Schlag- und Reibeinitiiierung zu bewerten, während die Erdalkalisalze aufgrund des beinhalteten Kristallwassers insensitive sind. Im Falle der stickstoffreichen Salze sind Kationen, mit einer hydrazinartigen Baugruppe sehr sensitiv gegenüber äußeren Stimuli. Gleichzeitig wird die thermische Stabilität dieser Klasse von Verbindungen drastisch reduziert, was vermutlich durch den nucleophilen Zersetzungsmechanismus des N,N'-Dinitroguanidins begründet werden kann.

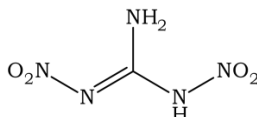
Die kristallographische Charakterisierung des N,N'-Dinitroguanidins in seiner anionischen Form, als auch in Form seiner kovalenten Derivate, zeigt typische Strukturmuster. Die Aminfunktion des N,N'-Dinitroguanidins bildet durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwei sechsgliedrige Ringssysteme innerhalb einer Dinitroguanidineinheit aus. Zusätzlich steht die Aminfunktion mit Nitrogruppen benachbarter N,N'-Dinitroguanidinsysteme durch hochgradig gerichtete intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Kontakt. Diese systembedingten Wechselwirkungen, welche durch die Einführung des basischen Aminzentrums möglich werden, verursachen hohe Materialdichten und stellen somit ein mögliches Konzept zur Steigerung der Materialdichte von Nitraminen dar. Gleichzeitig ist der N,N'-Dinitroguanidino-Substituent bzgl. seiner Nitrogruppen flexibel genug, um optimale Packungsdichten im Kristall zu gewährleisten. Eine strukturelle höchst interessante Randnotiz ist **BaDNQ · H<sub>2</sub>O**, welches bzgl. der Konformation des N,N'-Dinitroguanidin-Anions einzigartig ist.

Die Metallsalze des N,N'-Dinitroguanidins wurden als Farbgeber sowie Komponenten in IR-Täuschkörpern untersucht und könnten aufgrund ihrer guten Sauerstoffbilanz von Interesse für zukünftige Anwendungen sein.

Die je nach Prozessführung bei der Nitrolyse von Hexamin anfallenden offenkettigen Nitraminbausteine wurden für den Aufbau von kovalenten N,N'-Dinitroguanidin-Derivaten verwendet. Diese zeigten bzgl. ihrer Detonationsparameter deutlich verbesserte Leistungsdaten als RDX oder HMX, wobei hier 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazapentan (**APX**) hervorzuheben ist. Die hohe Sensitivität von **APX** gegenüber Schlaginitiiierung wurde durch Berechnung des elektrostatischen Potentials bestätigt. Mögliche Wege zur Desensibilisierung wurden durch Einlagerung in Polymermatrizes oder die Verwendung von Weichmachern untersucht und erbrachten im Falle von **APX** eine deutliche Verringerung der Schlagempfindlichkeit. Aber auch die Cokristallisation von N,N'-Dinitroguanidin mit Guanidin-ähnlichen Systemen, könnte, wie bei 1-*H*-Tetrazol oder 2-Methyl-5-aminotetrazol beobachtet wurde, ein möglicher Weg zur Desensibilisierung von N,N'-Dinitroguanidin-Derivaten sein.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 N,N'-Dinitroguanidin (DNQ)



60 g Oleum (65 %  $\text{SO}_3$  in 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) werden mit Hilfe einer *i*-Propanol-Trockeneis-Mischung soweit herab gekühlt, dass durch Zugabe von 16 g rauchender Salpetersäure die Reaktionstemperatur zwischen 10–20 °C gehalten wird. 28 g (269 mmol) Nitroguanidin werden unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 28 g rauchender Salpetersäure gelöst, wobei darauf geachtet wird die  $\text{NO}_2$ -Entwicklung minimal zu halten. Diese Lösung muss gekühlt aufbewahrt werden, da schon bei Raumtemperatur deutliche Ausbeuteverluste auftreten. Tropfenweise wird die Nitroguanidin-Lösung zur Nitriermischung gegeben, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 20–25 °C gehalten wird. Hierbei ist höchste Vorsicht geboten, da bei zu starker Kühlung der Reaktionsmischung  $\text{SO}_3$  ausfriert und die Lösung bzgl. ihrer Nitrieraktivität inhomogen wird. Beim Auftauen der Reaktionsmischung kann ein starker lokaler Temperaturanstieg auftreten, welcher die Reaktion unkontrollierbar macht und zu einer spektakulären oxidativen Zersetzung des Ansatzes führt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei 20 °C gehalten und dann auf 800 g Eis gegeben. Die wässrige Lösung wird mit Ethylacetat (8 x 200 mL) extrahiert und mit Wasser gewaschen (2 x 200 mL). Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Volumen am Rotationsverdampfer soweit reduziert, bis weißer Feststoff ausfällt. Hierbei sollte die Badtemperatur des Rotationsverdampfers 40 °C nicht überschreiten, da durch Schwefelsäure in der organischen Lösung Zersetzung von N,N'-Dinitroguanidins auftritt. Der weiße Niederschlag wird über eine Glasnutsche abfiltriert und aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Man erhält 5.0 g (34 mmol, 35 %) N,N'-Dinitroguanidin in Form farbloser Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 9.59 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 157.9.  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -16 ( $\text{NO}_2$ ).  **$^{15}\text{N}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -24 ( $\text{NO}_2$ ), -157 ( $\text{NHNO}_2$ ), -276, -278, -280 ( $\text{NH}_2$ ).  **$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -24 ( $\text{NO}_2$ ), -157 ( $\text{NNO}_2$ ), -278 ( $\text{NH}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3414 (vs), 3316 (s), 3165 (m), 3085 (m), 2963 (m), 2858 (w), 1662 (w), 1646 (m), 1615 (m), 1573 (w), 1531 (w), 1512 (w), 1500 (w), 1413 (w), 1283 (m), 1202 (m), 1129 (m), 1026 (m), 988 (m), 944 (m), 780 (w), 705 (w), 668 (w), 668 (w), 623 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3316 (2), 1636 (9), 1611 (4), 1566 (3), 1501 (23), 1409 (8), 1285 (25), 1209 (10), 1130 (16), 1028 (7), 989 (33), 950 (16), 792 (18), 998 (4), 535 (9), 527 (23), 423 (6), 361 (6), 330 (14), 190 (13), 138 (47), 104 (100), 68 (24). **MS** (DEI+):  $m/z$  (%): 149(42) [ $\text{M}^+$ ], 103 (21) [ $\text{M} - \text{NO}_2^+$ ], 72 (7), 62 (18), 58 (32), 57 (27). **EA**: Berechnet: C 8.06 %, H 2.03 %, N 46.98 %; Gefunden: C 8.08 %, H 2.09 %, N 46.33 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur

$T_{\text{Zers}} (\text{onset}) = 169\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 6\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 96\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.40\text{ J}$  ( $> 1000\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### 4.2 Salze des N,N'-Dinitroguanidins

*Allgemeine Synthesevorschrift 1 (Säure-Base-Reaktion):*

**DNQ** wird in warmen Ethanol gelöst und zu dieser Lösung die jeweilige Base bzw. das entsprechende Metallsalz, in möglichst wenig Wasser gelöst, in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Fällt kein Niederschlag aus, so wird die Lösung über Nacht bzw. am Rotationsverdampfer konzentriert und aus wässrigem Ethanol umkristallisiert.

*Allgemeine Synthesevorschrift 2 (Metathese-Reaktion):*

Silber-N,N'-dinitroguanidinat (**AgDNQ**) wird in heißem Ethanol gelöst und das jeweilige Halogenidsalz in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol nachgewaschen. Die ethanolische Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und aus wässrigem Ethanol umkristallisiert.

##### **Lithium-N,N'-dinitroguanidinat Hemihydrat ( $\text{LiDNQ} \cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$ )**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3472 (w), 3454 (w), 3449 (w), 3424 (w), 3353 (s), 3295 (w), 3258 (s), 3214 (m), 1607 (s), 1546 (w), 1516 (w), 1480 (w), 1464 (w), 1424 (m), 1382 (m), 1236 (s), 1146 (m), 1047 (m), 979 (w), 961 (w), 803 (w), 787 (m), 742 (w), 724 (vw), 690 (w), 656 (m), 641 (m), 636 (m), 632 (m), 626 (w), 615(m), 610(s). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3358 (1), 3261 (3), 1602 (13), 1577 (4), 1549 (7), 1480 (7), 1456 (14), 1404 (12), 1374 (11), 1339 (10), 1224 (20), 1149 (50), 1044 (18), 981 (43), 806 (10), 793 (10), 698 (2), 560 (13), 528 (3), 443 (5), 420 (5), 366 (11), 301 (3), 246 (11), 219 (9), 169 (16), 141 (27), 105 (100), 89 (55). **EA**: Berechnet: C 7.32 %, H 1.84 %, N 42.70 %; Gefunden: C 7.80 %, H 1.91 %, N 43.19 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}} (\text{onset}) = 179\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 7\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 144\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

##### **Natrium-N,N'-dinitroguanidinat Dihydrat ( $\text{NaDNQ} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ )**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3529 (m), 3490 (m), 3471 (m), 3416 (m), 3374 (m), 3352 (m), 3316 (m), 3268 (m), 3238 (m), 1648 (w), 1593 (m), 1533 (w), 1514 (w), 1499 (w), 1366 (s), 1236 (vs), 1127 (s), 1043 (m), 963 (w), 939 (w), 786 (w), 768 (m), 728 (w), 668 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3315 (2), 3272 (2), 3241 (2), 1639 (7), 1612 (9), 1584 (6), 1560 (7), 1535 (9), 1501 (19), 1449 (14), 1413 (33), 1327 (7), 1277 (32), 1193 (37), 1157 (7), 1132 (79), 1107 (3), 1048 (13), 990 (22), 969 (53), 938 (9), 790 (16), 687 (5), 552 (7), 528 (12), 485 (3), 432 (6), 420 (7), 369 (35), 331 (12), 256



(15), 235 (13), 214 (27), 188 (32), 137 (50), 112 (100), 83 (74). **EA:** Berechnet: C 5.80 %, H 2.92 %, N 33.82 %; Gefunden: C 5.82 %, H 2.88 %, N 33.43 %. **DSC:** Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 7\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 360\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### ***Kalium-N,N'-dinitroguanidinat (KDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3334 (s), 3275 (m), 3241 (vs), 1639 (vw), 1587 (m), 1491 (m), 1481 (m), 1455 (m), 1399 (m), 1359 (s), 1314 (m), 1219 (vs), 1130 (s), 1035 (s), 945 (m), 786 (m), 724 (m), 680 (w), 666 (w), 652 (w), 641 (m), 634 (m), 626 (w), 621 (m), 610 (m), 608 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3247 (3), 1575 (12), 1555 (6), 1460 (32), 1386 (35), 1324 (4), 1271 (5), 1210 (35), 1132 (94), 1042 (14), 962 (61), 809 (4), 794 (26), 680 (4), 654 (2), 544 (20), 442 (8), 381 (4), 367 (36), 354 (6), 259 (9), 221 (19), 173 (7), 135 (31), 109 (63), 87 (93), 74 (100). **EA:** Berechnet: C 6.42 %, H 1.08 %, N 37.42 %; Gefunden: C 6.37 %, H 1.08 %, N 36.65 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 174\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 9\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 160\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### ***Rubidium-N,N'-dinitroguanidinat (RbDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3416 (w), 3339 (s), 3317 (s), 3275 (m), 3245 (s), 1656 (w), 1631 (w), 1620 (w), 1580 (s), 1532 (w), 1501 (m), 1488 (m), 1456 (m), 1423 (m), 1403 (s), 1362 (s), 1309 (m), 1226 (vs), 1127 (s), 1053 (s), 1029 (s), 943 (m), 899 (m), 785 (m), 745 (w), 724 (m), 681 (w), 655 (w), 641 (w), 631 (w), 620(w), 610 (m), 607 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3248 (3), 1571 (11), 1462 (24), 1381 (45), 1206 (34), 1129 (80), 1056 (10), 1041 (11), 960 (51), 793 (28), 682 (5), 543 (18), 441 (7), 364 (38), 259 (10), 217 (22), 121 (45), 102 (69), 88 (100). **EA:** Berechnet: C 5.14 %, H 0.86 %, N 29.99 %; Gefunden: C 4.92 %, H 0.97 %, N 28.70 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 186\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 16\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 120\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### ***Cäsium-N,N'-dinitroguanidinat (CsDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3395 (s), 3293 (vs), 1613 (m), 1590 (s), 1556 (w), 1502 (w), 1481 (m), 1459 (w), 1441 (w), 1378 (m), 1339 (s), 1255 (s), 1178 (s), 1143 (s), 1125 (vs), 1039 (s), 1026 (m), 956 (m), 933 (m), 792 (m), 754 (m), 737 (m), 701 (s), 674 (s), 621 (w), 610 (w), 607 (w).. **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3295 (3), 1615 (7), 1595 (12), 1551 (7), 1517 (6), 1454 (12), 1381 (17), 1332 (16), 1248 (4), 1215 (28), 1142 (7), 1127 (100), 1045 (9), 1032 (4), 954 (40), 788 (17), 678 (3), 544 (13), 421 (8), 376 (4), 360 (30), 247 (7), 231 (13), 145 (55), 114 (49), 103 (88), 87 (27), 70 (15). **EA:** Berechnet: C 4.27 %, H 0.72 %, N 24.93 %; Gefunden: C 4.73 %, H 0.83 %, N 25.11 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zers}}(\text{onset}) = 177\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 7\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).



**Magnesium-bis(N,N'-dinitroguanidin) Hexahydrat ( $MgDNQ_2 \cdot 6 H_2O$ )**

**IR**  $\nu/cm^{-1}$ : 3535 (m), 3413 (vs), 3368 (vs), 3314 (s), 3262 (s), 1673 (w), 1648 (m), 1611 (s), 1530 (m), 1510 (m), 1501 (m), 1468 (w), 1462 (w), 1403 (m), 1379 (s), 1347 (m), 1278 (s), 1223 (vs), 1144 (m), 1131 (m), 1104 (m), 1066 (m), 1039 (m), 945 (m), 801 (vw), 785 (w), 779 (w), 723 (w), 669 (w), 621 (m). **RAMAN**  $\nu/cm^{-1}$ : 1596 (15), 1575 (6), 1521 (5), 1463 (20), 1380 (20), 1211 (19), 1147 (56), 1066 (14), 971 (71), 952 (7), 790 (20), 556 (13), 431 (8), 361 (22), 244 (17), 233 (17), 220 (15), 197 (20), 100 (100), 83 (77), 70 (74). **EA**: Berechnet: C 5.61 %, H 3.76 %, N 32.69 %; Gefunden: C 6.11 %, H 3.42 %, N 33.28 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{Hyd} (onset) = 134\text{ }^{\circ}C$ , Zersetzungstemperatur  $T_{Zer} (onset) = 168\text{ }^{\circ}C$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu m$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 360\text{ N}$  (100–500  $\mu m$ ).

**Calcium-bis(N,N'-dinitroguanidin) Tetrahydrat ( $CaDNQ_2 \cdot 4 H_2O$ )**

**IR**  $\nu/cm^{-1}$ : 3462 (s), 3365 (vs), 3254 (vs), 1642 (w), 1611 (s), 1532 (m), 1459 (w), 1445 (w), 1412 (m), 1392 (m), 1338 (m), 1306 (m), 1177 (vs), 1139 (s), 1037 (s), 973 (m), 799 (w), 782 (m), 722 (w), 684 (w), 634 (vw), 621 (w), 610 (w). **RAMAN**  $\nu/cm^{-1}$ : 3269 (2), 1616 (22), 1576 (6), 1544 (9), 1462 (17), 1453 (18), 1385 (6), 1344 (15), 1300 (8), 1214 (15), 1180 (12), 1144 (100), 1060 (10), 1047 (10), 979 (70), 803 (14), 787 (7), 687 (5), 552 (17), 429 (9), 395 (5), 348 (19), 249 (16), 169 (16), 124 (87), 109 (53), 84 (20). **EA**: Berechnet: C 5.88 %, H 2.96 %, N 34.31 %; Gefunden: C 5.82 %, H 2.86 %, N 33.97 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{Hyd} (onset) = 122\text{ }^{\circ}C$ , Zersetzungstemperatur  $T_{Zer} (onset) = 147\text{ }^{\circ}C$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu m$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 360\text{ N}$  (100–500  $\mu m$ ).

**Strontium-bis(N,N'-dinitroguanidin) Pentahydrat ( $SrDNQ_2 \cdot 5 H_2O$ )**

**IR**  $\nu/cm^{-1}$ : 3502 (m), 3359 (vs), 3245 (vs), 1718 (vw), 1648 (w), 1607 (s), 1531 (w), 1448 (w), 1393 (m), 1344 (w), 1310 (m), 1289 (m), 1182 (s), 1138 (m), 1039 (m), 969 (w), 879 (w), 803 (vw), 783 (w), 751 (vw), 718 (vw), 687 (w), 615 (vw). **RAMAN**  $\nu/cm^{-1}$ : 3252 (2), 1613 (21), 1576 (6), 1544 (8), 1458 (17), 1345 (17), 1289 (5), 1212 (25), 1142 (100), 1059 (10), 1044 (10), 975 (70), 803 (10), 786 (6), 689 (6), 552 (17), 442 (6), 436 (6), 395 (3), 351 (28), 252 (16), 190 (13), 163 (18), 136 (59), 127 (56), 104 (75), 92 (88). **EA**: Berechnet: C 5.07 %, H 2.98 %, N 29.56 %; Gefunden: C 5.13 %, H 2.93 %, N 29.28 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{Hyd} (onset\ 1) = 80\text{ }^{\circ}C$ , Dehydratisierung  $T_{Hyd} (onset\ 2) = 101\text{ }^{\circ}C$ , Zersetzungstemperatur  $T_{Zer} (onset) = 202\text{ }^{\circ}C$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 30\text{ J}$  (100–500  $\mu m$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 360\text{ N}$  (100–500  $\mu m$ ).

**Barium-bis(N,N'-dinitroguanidinat) Monohydrat (BaDNQ<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3484 (m), 3424 (s), 3390 (s), 3315 (s), 3288 (s), 1610 (s), 1532 (w), 1507 (w), 1437 (m), 1381 (m), 1290 (m), 1190 (vs), 1140 (s), 1132 (s), 1078 (m), 1043 (m), 975 (m), 912 (w), 797 (w), 779 (w), 730 (w), 717 (w), 702 (w), 665 (w), 641 (w), 632 (w), 614 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3312 (3), 3290 (2), 1616 (20), 1603 (10), 1536 (7), 1464 (8), 1439 (10), 1392 (11), 1377 (10), 1355 (10), 1337 (8), 1207 (21), 1187 (50), 1143 (77), 1080 (11), 1047 (9), 979 (38), 957 (4), 914 (24), 810 (6), 796 (10), 780 (7), 767 (17), 732 (3), 719 (3), 675 (3), 553 (24), 445 (7), 438 (5), 391 (5), 363 (13), 341 (24), 244 (8), 228 (7), 207 (12), 194 (11), 148 (26), 117 (83), 97 (100), 78 (40). **EA**: Berechnet: C 5.32 %, H 1.34 %, N 31.03 %; Gefunden: C 5.27 %, H 1.40 %, N 30.71 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 74\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 167\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

**Kupfer-bis(N,N'-dinitroguanidinat) Dihydrat (CuDNQ<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3417 (s), 3307 (s), 3239 (s), 1740 (vw), 1685 (vw), 1627 (s), 1534 (m), 1472 (vw), 1411 (m), 1379 (m), 1293 (m), 1226 (vs), 1218 (vs), 1160 (s), 1048 (s), 1018 (m), 810 (w), 784 (w), 752 (w), 743 (w), 718 (w), 674 (w), 631 (w), 603 (vw). **EA**: Berechnet: C 6.07 %, H 2.04 %, N 35.49 %; Gefunden: C 6.03 %, H 2.05 %, N 33.92 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 203\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 3\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 240\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

**Silber-N,N'-dinitroguanidinat (AgDNQ)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3393 (m), 3285 (m), 1610 (m), 1549 (m), 1483 (w), 1421 (m), 1324 (w), 1294 (m), 1227 (vs), 1148 (w), 1053 (m), 1046 (m), 984 (vw), 946 (w), 805 (w), 777 (w), 770 (w), 713 (vw), 680 (w), 643 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3290 (5), 1602 (21), 1555 (8), 1540 (9), 1529 (12), 1472 (31), 1415 (19), 1383 (16), 1340 (14), 1332 (13), 1311 (10), 1273 (21), 1254 (20), 1208 (23), 1183 (100), 1148 (63), 1108 (3), 1054 (42), 1027 (6), 986 (85), 948 (7), 793 (31), 780 (10), 768 (6), 715 (6), 683 (2), 633 (4), 547 (34), 431 (12), 401 (2), 347 (59), 252 (10), 227 (10), 182 (13), 152 (62), 122 (61). **EA**: Berechnet: C 6.07 %, H 2.04 %, N 35.49 %; Gefunden: C 4.69 %, H 0.79 %, N 27.36 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 167\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 3\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 60\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.03\text{ J}$ .

**Silber-N,N'-dinitroguanidinat · CH<sub>3</sub>CN (AgDNQ · CH<sub>3</sub>CN)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3386 (s), 3280 (s), 3004 (w), 2940 (w), 2906 (w), 2304 (w), 2266 (w), 1608 (s), 1590 (m), 1544 (m), 1490 (w), 1410 (s), 1284 (m), 1222 (vs), 1146 (s), 1040 (s), 984 (m), 936 (m), 798 (m), 776 (m), 712 (w), 678 (m), 638 (m), 616 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3288 (6), 2941 (19), 2304 (7), 2267 (49), 1609 (11), 1591 (14), 1556 (11), 1531 (16), 1489 (14),

1471 (29), 1411 (19), 1377 (29), 1264 (24), 1244 (15), 1195 (58), 1149 (43), 1050 (29), 1020 (7), 987 (41), 977 (43), 950 (7), 931 (11), 794 (21), 719 (5), 619 (5), 547 (23), 430 (11), 388 (12), 348 (38), 252 (14), 224 (14), 167 (36), 145 (58), 105 (85), 89 (100), 79 (98). **EA**: Berechnet: C 12.13 %, H 1.70 %, N 28.30 %; Gefunden: C 8.98 %, H 1.16 %, N 28.04 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 167\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 25 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 40 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.025 J.

#### **Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat (ADNQ)**

5.0 g (33.6 mmol) N,N'-Dinitroguanidin werden in 50 mL warmen Ethanol gelöst und mit 1.61 g (16.8 mmol) Ammoniumcarbonat in kleinen Portionen versetzt. Zur Reaktionslösung werden 10 mL Wasser gegeben und die Lösung solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Ammonium-N,N'-dinitroguanidin in Form farbloser Kristalle abfiltriert. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknen an Luft erhält man 5.02 g (30.2 mmol, 90 %) **ADNQ**.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.46 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 161.4.  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -9 ( $\text{NO}_2$ ), -130 (br,  $\text{NNO}_2$ ), -284 (br,  $\text{NH}_2$ ), -359 ( $\text{NH}_4^+$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3609 (w), 3503 (w), 3450 (m), 3415 (s), 3392 (vs), 3316 (s), 3283 (s), 3241 (s), 3198 (s), 3073 (s), 1717 (w), 1659 (w), 1605 (s), 1530 (m), 1514 (m), 1503 (m), 1409 (m), 1345 (m), 1217 (vs), 1129 (s), 1103 (s), 1070 (m), 1040 (s), 945 (m), 783 (w), 771 (w), 755 (vw), 729 (w), 710 (vw), 669 (w), 639 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3283 (2), 3134 (2), 1596 (26), 1560 (5), 1540 (5), 1464 (5), 1422 (7), 1403 (6), 1386 (5), 1346 (9), 1325 (7), 1267 (8), 1207 (26), 1131 (100), 1052 (11), 966 (61), 793 (12), 684 (5), 550 (9), 426 (6), 361 (16), 240 (10), 199 (14), 137 (35), 114 (75), 94 (71), 80 (43). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 18 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 7.23 %, H 3.64 %, N 50.60 %; Gefunden: C 7.18 %, H 3.68 %, N 50.15 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset } 1) = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset } 2) = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 10 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 252 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.4 J (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### **Hydrazinium-N,N'-dinitroguanidinat (HyDNQ)**

1.00 g (6.71 mmol) N,N'-Dinitroguanidin werden in absoluten Ethanol bei 10  $^{\circ}\text{C}$  gelöst. Zu dieser Lösung wird eine verdünnte Hydrazin-Lösung (20 % in  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.326 mL) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird vom ausgefallenen Produkt abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält so 1.03 g (5.69 mmol, 85 %) **HyDNQ**.

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3380 (s), 3314 (s), 3276 (m), 3220 (w), 3189 (w), 3119 (m), 3045 (m), 2952 (m), 2793 (m), 2646 (m), 1637 (w), 1621 (w), 1599 (m), 1582 (s), 1566 (m), 1519 (m), 1499 (m),

1471 (w), 1443 (w), 1425 (m), 1374 (m), 1353 (m), 1307 (m), 1254 (s), 1191 (vs), 1136 (s), 1092 (vs), 1049 (s), 1038 (s), 972 (s), 960 (s), 944 (m), 794 (w), 777 (s), 730 (m), 681 (m).

**DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 2\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 60\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.08\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### ***Guanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (GDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3486 (m), 3425 (m), 3384 (vs), 3344 (vs), 3271 (vs), 3193 (vs), 1682 (m), 1634 (s), 1594 (s), 1544 (w), 1512 (w), 1493 (w), 1438 (w), 1376 (m), 1353 (m), 1300 (w), 1278 (m), 1218 (vs), 1130 (s), 1049 (m), 1008 (m), 954 (m), 781 (w), 768 (w), 727 (w), 709 (w), 681 (w).

**RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3324 (5), 3280 (11), 3262 (9), 1694 (3), 1607 (9), 1590 (14), 1541 (9), 1488 (8), 1453 (17), 1374 (13), 1340 (18), 1319 (9), 1287 (8), 1185 (55), 1135 (85), 1050 (27), 1012 (83), 964 (100), 944 (17), 789 (26), 770 (8), 736 (4), 683 (11), 554 (28), 541 (17), 519 (15), 430 (10), 388 (10), 358 (54), 254 (17), 224 (32), 174 (33), 114 (99). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 60 (100). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 60 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA:** Berechnet: C 11.54 %, H 3.87 %, N 53.84 %; Gefunden: C 11.53 %, H 3.91 %, N 52.67 %.

**DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 173\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 240\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.25\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### ***Aminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (AGDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3440 (m), 3391 (m), 3332 (w), 3317 (m), 3290 (m), 3212 (s), 3161 (m), 3099 (w), 3016 (w), 2875 (vw), 1690 (m), 1672 (m), 1630 (w), 1600 (m), 1565 (vw), 1526 (w), 1491 (w), 1466 (vw), 1443 (w), 1397 (m), 1378 (m), 1283 (m), 1235 (vs), 1199 (vs), 1134 (m), 1056 (m), 1048 (m), 1038 (m), 966 (w), 785 (w), 770(w), 727 (vw), 681 (vw), 657 (w), 607 (vw). **RAMAN**

$\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3444 (2), 3351 (4), 3291 (6), 3267 (6), 3164 (4), 1699 (4), 1602 (9), 1574 (5), 1527 (7), 1467 (14), 1452 (14), 1369 (18), 1296 (6), 1253 (22), 1213 (14), 1147 (60), 1065 (16), 972 (100), 788 (35), 618 (3), 555 (32), 509 (16), 425 (8), 382 (5), 352 (33), 325 (2), 211 (22), 190 (2), 159 (35), 105 (8). **EA:** Berechnet: C 10.76 %, H 4.07 %, N 56.49 %; Gefunden: C 10.72 %, H 4.10 %, N 56.35 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 136\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 15\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 144\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.20\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### ***Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (TAGDNQ)***

Zur Darstellung von Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat wird unter Verwendung von Schlenk-Technik in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. 1.00 g (5.43 mmol) Triaminoguanidiniumbromid werden in 2 mL Wasser gelöst und 224 mg (5.60 mmol) festes Natriumhydroxid zur Reaktionslösung gegeben. Man lässt für 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren, ehe 15 mL Dimethylformamid zugesetzt werden und die freie Base

Triaminoguanidin ausfällt. Unter Schutzgas wird dieses abfiltriert und zu einer Lösung von 394 mg (2.64 mmol) N,N'-Dinitroguanidin in warmen Ethanol gegeben. Zur warmen Reaktionslösung wird tropfenweise Wasser gegeben bis die Lösung aufklart. Durch Abkühlen fällt Triaminoguanidinium-N,N'-dinitroguanidin in Form farbloser Nadeln aus, die unter Schutzgas abfiltriert und aufbewahrt werden müssen. Man erhält so 367 mg (1.45 mmol, 55 %) **TAGDNQ**.

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3383 (m), 3362 (s), 3346 (s), 3331 (s), 3276 (s), 3232 (vs), 1679 (s), 1588 (s), 1525 (w), 1496 (w), 1400 (m), 1384 (m), 1332 (w), 1275 (m), 1218 (vs), 1191 (s), 1135 (m), 1123 (s), 1044 (m), 994 (s), 955 (s), 783 (m), 770 (m), 727 (w), 716 (w), 676 (w), 635 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3367 (3), 3348 (5), 3335 (5), 3278 (7), 3246 (8), 1590 (7), 1527 (5), 1449 (9), 1367 (12), 1351 (12), 1231 (6), 1199 (5), 1132 (59), 1049 (5), 1003 (6), 959 (56), 890 (12), 791 (14), 678 (3), 637 (4), 548 (19), 432 (9), 357 (34), 270 (10), 216 (17), 94 (100), 79 (95). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 105 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 9.49 %, H 4.38 %, N 60.86 %; Gefunden: C 9.89 %, H 4.51 %, N 60.72 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 137\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 4\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 80\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.30\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

#### ***Azidoformamidinium-N,N'-dinitroguanidin Hemihydrat (AFDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3629 (vw), 3564 (vw), 3407 (m), 3376 (m), 3314 (m), 3270 (s), 3042 (m), 2179 (m), 2106 (vw), 1699 (m), 1674 (m), 1640 (m), 1605 (s), 1536 (w), 1504 (w), 1482 (w), 1375 (m), 1282 (m), 1229 (vs), 1215 (vs), 1143 (m), 1107 (w), 1049 (m), 978 (w), 902 (w), 783 (w), 762 (vw), 739 (vw), 727 (vw), 710 (vw), 676 (w), 657 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3230 (3), 2183 (11), 2116 (4), 1652 (3), 1602 (11), 1580 (6), 1533 (6), 1469 (12), 1366 (18), 1280 (5), 1234 (10), 1203 (21), 1146 (48), 1104 (8), 1057 (20), 1008 (6), 979 (29), 903 (9), 793 (15), 740 (8), 678 (6), 660 (6), 549 (16), 497 (5), 482 (5), 431 (8), 420 (8), 355 (26), 227 (20), 206 (17), 169 (35), 106 (100). **EA**: Berechnet: C 9.88 %, H 2.90 %, N 57.61 %; Gefunden: C 10.08 %, H 2.92 %, N 57.88 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 123\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### ***Uronium-N,N'-dinitroguanidin (UDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3465 (m), 3379 (m), 3322 (m), 3279 (m), 3240 (m), 1704 (m), 1649 (w), 1606 (m), 1552 (m), 1526 (w), 1439 (w), 1370 (m), 1334 (w), 1308 (m), 1286 (m), 1200 (m), 1127 (m), 1108 (m), 1061 (w), 1032 (m), 1010 (m), 961 (w), 878 (w), 780 (w), 771 (w), 726 (w), 713 (w), 686 (w), 620 (w), 615 (w), 609 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3323 (3), 3284 (5), 3248 (7), 3201 (4), 3177 (3), 1599 (14), 1575 (9), 1554 (9), 1535 (9), 1450 (18), 1413 (9), 1377 (7), 1309 (15), 1172 (58), 1125 (26), 1111 (13), 1036 (29), 1013 (53), 996 (6), 988 (6), 971 (55), 949 (14), 793 (14), 772 (12), 736 (4), 688 (7), 578 (7), 550 (16), 519 (11), 434 (7), 389 (6), 358 (34), 341 (6), 253 (19), 182 (22), 145 (53), 127 (100), 104 (46), 88 (85), 64 (25). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 61 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 11.49 %, H 3.37 %, N 57.61 %; Gefunden: C 11.49 %, H 3.37 %, N 57.61 %.

N 46.89 %; Gefunden: C 11.49 %, H 3.34 %, N 47.03 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset } 1) = 164\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset } 2) = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 240\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

### ***Guanyluronium-N,N'-dinitroguanidinat (GUDNQ)***

In Anlehnung an die allgemeine Synthesevorschrift 2 werden 500 mg (3.01 mmol) Ammonium-N,N'-dinitroguanidinat mit 466 mg (3.01 mmol) Guanylharnstoffnitrat in heißem Wasser umgesetzt.

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3376 (s), 3298 (s), 3205 (s), 3005 (m), 2776 (w), 1738 (m), 1710 (s), 1670 (w), 1612 (s), 1587 (s), 1520 (m), 1463 (m), 1414 (m), 1367 (m), 1227 (vs), 1127 (s), 1076 (m), 1056 (s), 968 (m), 925 (w), 783 (m), 768 (w), 722 (w), 704 (w), 681 (w), 637 (w), 611 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3300 (7), 3262 (5), 3195 (3), 1742 (7), 1722 (3), 1712 (3), 1672 (6), 1642 (5), 1589 (10), 1524 (10), 1464 (19), 1418 (11), 1390 (15), 1370 (14), 1320 (8), 1240 (13), 1209 (12), 1141 (61), 1077 (13), 1059 (24), 971 (80), 948 (11), 928 (11), 793 (32), 710 (11), 684 (6), 630 (4), 573 (8), 549 (22), 451 (36), 432 (16), 388 (9), 356 (34), 291 (12), 234 (28), 188 (17), 135 (59), 121 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA:** Berechnet: C 14.35 %, H 3.61 %, N 50.19 %; Gefunden: C 14.71 %, H 3.66 %, N 49.45 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 217\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 324\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.60\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

### ***5-Aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat Monohydrat (ATDNQ · H<sub>2</sub>O)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3406 (vs), 3327 (vs), 3191 (vs), 2341 (w), 2366 (w), 1671 (m), 1632 (vs), 1586 (vs), 1493 (vw), 1447 (s), 1263 (m), 1142 (m), 1043 (m), 998 (m), 766 (m), 733 (m), 675 (m). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 86 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA:** Berechnet: C 9.53 %, H 3.20 %, N 55.55 %; Gefunden: C 9.42 %, H 3.18 %, N 55.17 %. **DSC:** Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 179\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 7\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 216\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### ***1-Methyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (1MATDNQ)***

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3398 (w), 3337 (w), 3286 (m), 3164 (w), 3016 (w), 2972 (w), 2857 (w), 1688 (w), 1610 (w), 1539 (w), 1474 (w), 1454 (w), 1414 (w), 1377 (w), 1310 (w), 1282 (w), 1268 (w), 1205 (w), 1143 (w), 1091 (w), 1044 (w), 978 (w), 786 (w), 729 (w), 691 (w), 676 (w), 638 (w), 622 (w), 616 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3363 (2), 3288 (3), 3237 (2), 3046 (3), 3017 (3), 2961 (11), 1692 (4), 1607 (16), 1591 (11), 1540 (5), 1505 (7), 1461 (18), 1418 (13), 1355 (20), 1337 (15), 1287 (12), 1232 (7), 1198 (37), 1145 (100), 1085 (4), 1050 (24), 1035 (13), 983 (60), 955 (6), 796 (16), 781 (41), 726 (1), 681 (5), 665 (8), 620 (1), 545 (22), 461 (5), 432 (8), 357 (47),

308 (4), 288 (15), 234 (16), 130 (81). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 100 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 14.52 %, H 3.25 %, N 56.44 %; Gefunden: C 14.39 %, H 3.09 %, N 56.59 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 10\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 160\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.30\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### **2-Methyl-5-aminotetrazol · N,N'-Dinitroguanidin (2MAT · DNQ)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3461 (w), 3417 (w), 3341 (w), 3278 (w), 3039 (w), 1630 (w), 1552 (w), 1497 (w), 1440 (w), 1416 (w), 1386 (w), 1282 (w), 1239 (w), 1226 (w), 1190 (w), 1131 (w), 1097 (w), 1057 (w), 1033 (w), 1015 (w), 945 (w), 807 (w), 779 (w), 754 (w), 707 (w), 689 (w), 668 (w), 650 (w), 614 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3347 (12), 3276 (12), 3040 (26), 3025 (22), 2964 (55), 1642 (27), 1622 (23), 1555 (29), 1538 (24), 1502 (45), 1467 (21), 1438 (39), 1377 (90), 1298 (43), 1239 (85), 1194 (37), 1135 (88), 1099 (48), 1037 (57), 1018 (71), 979 (52), 952 (64), 805 (17), 792 (42), 704 (12), 669 (16), 649 (76), 533 (47), 468 (17), 425 (33), 367 (19), 338 (79), 317 (24), 216 (33), 150 (63), 137 (58), 107 (100). **EA**: Berechnet: C 14.52 %, H 3.25 %, N 56.44 %; Gefunden: C 14.53 %, H 3.27 %, N 56.18 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 169\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 10\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.30\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### **1,4-Dimethyl-5-aminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat (DMATDNQ)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3278 (w), 3048 (w), 2946 (w), 1686 (vs), 1580 (w), 1543 (m), 1425 (m), 1395 (s), 1383 (m), 1351 (s), 1310 (s), 1265 (s), 1244 (s), 1197 (vs), 1127 (m), 1053 (m), 1039 (vs), 1006 (m), 954 (w), 851 (w), 824 (m), 790 (m), 782 (s), 754 (w), 729 (w), 710 (m), 673 (m), 661 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3288 (3), 3041 (13), 3012 (13), 3000 (7), 2959 (49), 2828 (6), 1689 (8), 1580 (14), 1544 (10), 1533 (10), 1511 (8), 1496 (8), 1457 (26), 1428 (26), 1396 (35), 1359 (33), 1354 (30), 1305 (8), 1260 (10), 1229 (9), 1217 (12), 1178 (8), 1131 (75), 1107 (6), 1090 (6), 1041 (89), 1008 (9), 954 (58), 851 (4), 793 (100), 720 (5), 682 (5), 631 (4), 598 (27), 548 (19), 421 (8), 355 (34), 325 (14), 309 (11), 269 (8), 227 (4), 206 (9). **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 25\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.20\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### **1,5-Diaminotetrazolium-N,N'-dinitroguanidinat · 0.5 H<sub>2</sub>O (DATDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3646 (w), 3570 (vw), 3397 (m), 3342 (s), 3327 (s), 3283 (s), 3196 (m), 3149 (m), 1807 (vw), 1697 (vs), 1614 (s), 1540 (m), 1476 (vw), 1412 (w), 1381 (m), 1306 (w), 1278 (m), 1207 (vs), 1177 (s), 1144 (m), 1083 (m), 1046 (s), 979 (m), 951 (w), 906 (m), 783 (m), 726 (w), 682 (m), 670 (w), 652 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3330 (5), 3267 (6), 3220 (5), 3194 (6), 1700 (4), 1604 (17), 1585 (10), 1537 (6), 1492 (10), 1474 (10), 1459 (12), 1376 (18), 1354 (17),

1306 (9), 1279 (6), 1231 (5), 1197 (43), 1145 (100), 1053 (29), 981 (61), 788 (61), 685 (10), 547 (23), 432 (8), 358 (47), 317 (13), 234 (15), 226 (14), 155 (4), 134 (30), 115 (36), 107 (22). **EA:** Berechnet: C 9.30 %, H 3.12 %, N 59.68 %; Gefunden: C 9.52 %, H 3.12 %, N 59.68 %. **DSC:** Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $< 1\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 60\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.25\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### **1,2,4-Triazolium-*N,N'*-dinitroguanidinat (TrDNQ)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3400 (m), 3262 (m), 3206 (w), 3170 (w), 3138 (m), 3050 (w), 1603 (s), 1567 (s), 1527 (m), 1500 (w), 1471 (w), 1446 (vw), 1407 (s), 1382 (s), 1358 (m), 1299 (m), 1275 (w), 1260 (m), 1220 (vs), 1208 (vs), 1190 (vs), 1146 (m), 1132 (s), 1051 (s), 1025 (s), 966 (s), 939 (s), 915 (m), 870 (s), 786 (m), 773 (m), 751 (m), 728 (w), 696 (w), 676 (m), 661 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3267 (3), 3174 (11), 3141 (5), 1621 (5), 1602 (13), 1579 (8), 1530 (15), 1466 (30), 1406 (34), 1386 (22), 1343 (19), 1330 (21), 1300 (8), 1277 (45), 1260 (21), 1202 (63), 1194 (87), 1142 (86), 1124 (17), 1055 (45), 1030 (21), 976 (100), 948 (34), 893 (3), 791 (48), 777 (13), 732 (2), 683 (11), 664 (4), 550 (42), 423 (9), 362 (38), 357 (57), 239 (31), 172 (52), 131 (78), 116 (53). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 70 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA:** Berechnet: C 16.52 %, H 2.77 %, N 51.37 %; Gefunden: C 16.71 %, H 2.65 %, N 51.05 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 288\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.40\text{ J}$  (500 – 1000  $\mu\text{m}$ ).

### **3-Amino-1,2,4-triazolium-*N,N'*-dinitroguanidinat · 0.5 H<sub>2</sub>O (ATrDNQ · 0.5 H<sub>2</sub>O)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3414 (w), 3367 (w), 3343 (w), 3264 (w), 3227 (w), 3183 (w), 3148 (w), 3098 (w), 1698 (m), 1625 (m), 1572 (w), 1538 (w), 1450 (w), 1385 (m), 1305 (vs), 1270 (vs), 1259 (vs), 1138 (s), 1095 (w), 1061 (s), 1033 (m), 973 (m), 951 (s), 915 (w), 893 (w), 872 (w), 863 (m), 785 (s), 730 (w), 717 (w), 697 (4), 676 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3277 (9), 3242 (7), 3222 (8), 3161 (11), 3140 (10), 3113 (12), 3102 (12), 1712 (15), 1617 (15), 1575 (20), 1555 (11), 1467 (33), 1420 (15), 1383 (42), 1306 (11), 1269 (40), 1151 (55), 1144 (53), 1069 (19), 1052 (47), 976 (100), 949 (23), 793 (39), 732 (31), 548 (46), 433 (31), 351 (53), 218 (38). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 85 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA:** Berechnet: C 14.88 %, H 3.33 %, N 52.06 %; Gefunden: C 15.29 %, H 3.20 %, N 52.07 %. **DSC:** Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:**  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:**  $> 160\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.30\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

### **3,5-Diamino-1,2,4-triazolium-*N,N'*-dinitroguanidinat (DATrDNQ)**

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3431 (w), 3396 (w), 3314 (w), 3289 (w), 1697 (m), 1660 (m), 1636 (m), 1598 (m), 1526 (w), 1468 (vw), 1402 (w), 1384 (w), 1367 (w), 1320 (vw), 1281 (w), 1235 (vs), 1139 (m), 1071 (w), 1059 (m), 1047 (m), 998 (m), 972 (w), 835 (w), 786 (m), 773 (w), 727 (w), 692 (w),

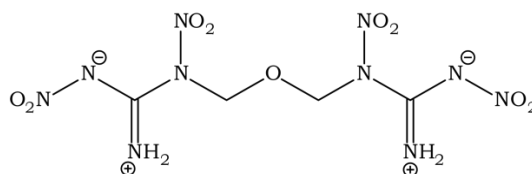


675 (w), 660 (vw), 657 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3374 (10), 3334 (12), 3295 (17), 3270 (14), 3251 (10), 1710 (25), 1601 (26), 1579 (17), 1544 (18), 1533 (18), 1467 (30), 1462 (30), 1366 (29), 1355 (30), 1311 (21), 1245 (12), 1225 (28), 1143 (100), 1096 (14), 1059 (52), 1012 (22), 974 (89), 949 (16), 793 (38), 663 (28), 550 (34), 420 (15), 352 (68), 227 (22), 216 (33). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 100 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 14.52 %, H 3.25 %, N 56.44 %; Gefunden: C 14.83 %, H 3.11 %, N 56.02 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.30\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ).

### 1-Ammonium-2-nitroguanidinium-N,N'-dinitroguanidinat (ANGDNQ)

**IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3605 (m), 3409 (s), 3377 (s), 3205 (m), 2672 (m), 1619 (s), 1492 (m), 1384 (m), 1357 (m), 1259 (vs), 1218 (vs), 1150 (m), 1112 (m), 1063 (m), 974 (w), 915 (w), 785 (m), 764 (w), 720 (w), 680 (m), 636 (m), 589 (w), 550 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3440 (5), 3199 (9), 1609 (15), 1578 (15), 1456 (22), 1370 (38), 1310 (5), 1254 (19), 1191 (35), 1154 (100), 1060 (24), 977 (54), 917 (8), 792 (32), 631 (14), 553 (22), 554 (6), 352 (24), 231 (13). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 120 (100). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 148 (100). **EA**: Berechnet: C 7.67 %, H 4.18 %, N 44.72 %; Gefunden: C 7.90 %, H 4.20 %, N 45.43 %. **DSC**: Dehydratisierung  $T_{\text{Hyd}}(\text{onset}) = 79\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 12\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 288\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.20\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

### 4.3 Bis(N,N'-dinitroguanidinomethyl) ether (1)

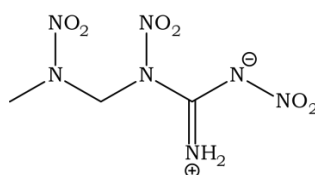


Zu einer Dispersion von 814 mg (4.35 mmol) Kalium-N,N'-dinitroguanidinat in 5 mL Aceton wird tropfenweise eine Lösung von 250 mg (2.17 mmol) Dichlorodimethylether in 5 mL Aceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird zusätzlich mit 50 mg (0.19 mmol) 18-Krone-6-Ether und 50 mg (0.33 mmol) NaI versetzt und für drei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom gebildeten anorganischen Material abfiltriert und der Filterkuchen mit ca. 10 mL Aceton gewaschen. Die organischen Phasen werden vereint und am Rotationsverdampfer eingengt. Durch Umkristallisation aus 85 vol% Ethanol erhält man 457 mg (1.34 mmol, 62 %) farblosen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 9.52 (br, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 5.76 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 156.4 ( $\text{CNH}_2$ ), 78.4 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -17 ( $\text{NO}_2$ ), -42 ( $\text{NO}_2$ ), -274 ( $\text{NH}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3395 (w), 3378 (w), 3282 (w), 3278 (w), 3223 (vw),

3086 (vw), 3054 (vw), 3001 (vw), 1634 (m), 1597 (m), 1527 (w), 1512 (w), 1488 (m), 1465 (m), 1451 (m), 1427 (w), 1405 (m), 1376 (m), 1308 (w), 1255 (s), 1232 (vs), 1194 (s), 1183 (s), 1142 (m), 1126 (m), 1096 (m), 1080 (s), 1038 (s), 981 (w), 957 (m), 945 (w), 911 (vs), 858 (m), 791 (vw), 780 (m), 750 (m), 738 (m), 701 (w), 679 (m), 663 (w), 623 (vw), 618 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3390 (1), 3286 (2), 3273 (2), 3087 (2), 3056 (2), 3004 (7), 1626 (4), 1605 (6), 1588 (4), 1562 (3), 1515 (10), 1462 (9), 1415 (13), 1376 (17), 1334 (14), 1309 (14), 1277 (15), 1254 (13), 1234 (15), 1197 (11), 1184 (12), 1131 (4), 1096 (4), 1096 (4), 1082 (7), 1038 (18), 984 (6), 956 (31), 863 (12), 795 (13), 741 (3), 686 (8), 666 (5), 600 (3), 534 (11), 432 (8), 399 (5), 361 (6), 331 (10), 306 (9), 238 (11), 205 (7), 174 (15), 82 (100). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 341 (1) [M + H], 192 (6), 150 (5), 117 (3), 105 (4), 99 (1), 75 (2), 58 (100), 57 (100). **EA**: Berechnet: C 14.12 %, H 2.37 %, N 41.18 %; Gefunden: C 14.28 %, H 2.55 %, N 40.63 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset1}) = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset2}) = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 6\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 120\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### 4.4 1-Amino-1-nitrimino-2,4-dinitrazapentan (2)

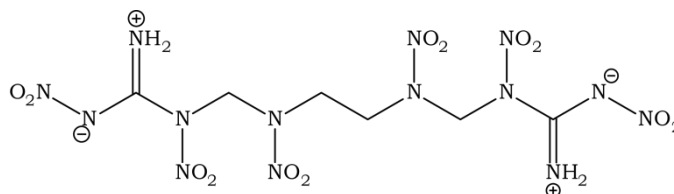


200 mg (1.61 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan werden in 10 mL Acetonitril aufgenommen und zu einer Suspension von 411 mg (1.62 mmol) Silber-N,N'-dinitroguanidin in 10 mL Acetonitril gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ca. 20 mL Aceton gewaschen und die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es verbleiben 199 mg (0.84 mmol, 98 %) 2 als fein kristalliner farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 9.53 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 156.8 ( $\text{CNH}_2$ ), 65.6 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -17 ( $\text{NO}_2$ ), -30 ( $\text{NO}_2$ ), -40 ( $\text{NO}_2$ ), -270 ( $\text{NH}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3434 (m), 3304 (m), 3267 (m), 3222 (w), 3167 (vw), 3059 (w), 3003 (vw), 2954 (vw), 1643 (s), 1579 (m), 1559 (m), 1501 (s), 1464 (m), 1446 (m), 1422 (m), 1395 (m), 1372 (m), 1341 (w), 1303 (m), 1279 (m), 1246 (vs), 1151 (m), 1105 (m), 1057 (m), 1023 (m), 935 (w), 904 (m), 861 (w), 845 (m), 793 (vw), 764 (m), 752 (m), 728 (w), 693 (vw), 650 (m), 613 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3300 (2), 3250 (4), 3061 (8), 3005 (17), 2956 (14), 2881 (3), 1641 (4), 1593 (10), 1578 (15), 1550 (14), 1511 (13), 1460 (37), 1423 (24), 1387 (37), 1370 (25), 1339 (12), 1284 (34), 1270 (19), 1248 (28), 1224 (8), 1210 (39), 1155 (7), 1132 (100), 1059 (16), 1041 (16), 1029 (12), 962 (63), 939 (11), 904 (7), 864 (20), 849 (38), 795 (37), 772 (3), 755 (3), 732 (5), 680 (4), 668 (4), 654 (2), 615 (17), 544 (27), 470 (3), 442 (7), 419 (6), 367 (35), 313 (11), 304 (8), 258 (6), 243 (5), 221 (14), 163 (13), 128 (34), 109 (28). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 236 (31) [M - H], 191 (8), 148 (23), 86 (14).

**EA:** Berechnet: C 15.20 %, H 2.98 %, N 41.35 %; Gefunden: C 14.54 %, H 2.76 %, N 39.19 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:** > 3 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:** > 120 N (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (100–500  $\mu\text{m}$ ).

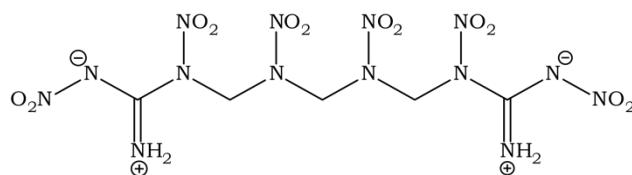
#### 4.5 1,10-Diamino-1,10-dinitrimino-2,4,7,9-tetranitrazadecan · 3 Dioxan (3)



0.72 mg (2.91 mmol) 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahehexan werden in 10 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 1.50 g (5.86 mmol) Silber-N,N'-dinitroguanidinat umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Von dem gebildeten Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen mit ca. 20 mL Aceton ausgewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer verbleiben 1.34 g (2.84 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffes. Kristallisation aus Dioxan liefert das 1:3 Cokristallisat in Form farbloser Plättchen.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 9.53 (br, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 6.02 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.43 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 156.7 ( $\text{C}\text{NH}_2$ ), 65.5 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 49.7 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -17 ( $\text{NO}_2$ ), -32 ( $\text{NO}_2$ ), -40 ( $\text{NO}_2$ ), -272 ( $\text{NH}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3396 (w), 3326 (vw), 3284 (w), 3046 (vw), 3010 (vw), 1650 (m), 1608 (m), 1588 (m), 1528 (m), 1460 (w), 1414 (m), 1384 (m), 1344 (w), 1284 (m), 1244 (vs), 1142 (m), 1088 (m), 1060 (m), 1006 (w), 944 (w), 914 (s), 876 (w), 852 (w), 804 (vw), 764 (m), 746 (w), 716 (w), 678 (vw), 642 (w), 608 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3262 (1), 3046 (4), 3007 (11), 2944 (2), 2915 (1), 1656 (3), 1615 (3), 1594 (4), 1540 (6), 1495 (7), 1468 (8), 1432 (14), 1418 (22), 1395 (18), 1378 (10), 1339 (13), 1320 (8), 1276 (36), 1252 (33), 1210 (6), 1185 (6), 1162 (5), 1148 (8), 1069 (10), 1023 (6), 1006 (5), 984 (8), 950 (9), 919 (8), 874 (28), 807 (18), 765 (4), 732 (4), 697 (5), 670 (4), 647 (5), 624 (6), 585 (7), 545 (8), 462 (9), 433 (7), 375 (8), 346 (10), 309 (8), 286 (13), 236 (13), 153 (38), 115 (71), 86 (100). **EA:** Berechnet: C 15.26 %, H 2.56 %, N 41.52 %; Gefunden: C 14.84 %, H 2.40 %, N 38.45 %. **DSC:** Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 144\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit:** > 3 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:** > 56 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.07 J (100 – 500  $\mu\text{m}$ ).

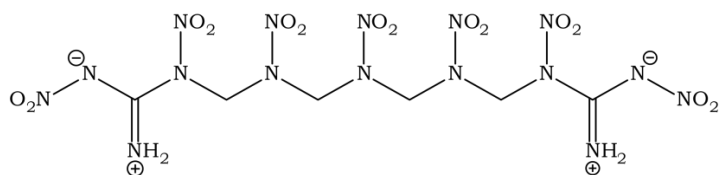
#### 4.6 1,9-Diamino-1,9-dinitrimino-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazanonan (4)



295 mg (1.27 mmol) 1,5-Dichloro-2,4-nitrazapentan werden zusammen mit 472 mg (2.57 mmol) Kalium-N,N'-dinitroguanidinat, 26 mg (0.17 mmol) Natriumiodid und 26 mg (0.10 mmol) 18-Krone-6-Ether in 10 mL Aceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom anorganischen Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen mit ca. 30 mL Aceton gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und aus 70 vol% wässrigem Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleiben 0.198 g (0.80 mmol, 63 %) 1,9-Diamino-1,9-dinitrimino-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazanonan als farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.48 (br, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 156.5 (C=NH<sub>2</sub>), 64.6 (NCH<sub>2</sub>N), 64.3 (NCH<sub>2</sub>N). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -17 (NO<sub>2</sub>), -34 (NO<sub>2</sub>), -41 (NO<sub>2</sub>), -272 (NH<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3428 (w), 3324 (w), 3290 (vw), 3060 (vw), 3012 (vw), 1658 (m), 1638 (m), 1596 (m), 1574 (m), 1536 (m), 1518 (m), 1488 (w), 1438 (w), 1414 (w), 1394 (m), 1330 (w), 1250 (vs), 1206 (m), 1166 (w), 1144 (m), 1102 (w), 1082 (m), 1048 (w), 924 (m), 906 (s), 862 (m), 852 (m), 794 (vw), 766 (m), 750 (w), 738 (w), 696 (vw), 672 (vw), 654 (vw), 636 (w), 622 (m). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3326 (5), 3060 (9), 3015 (26), 1654 (5), 1599 (7), 1541 (12), 1512 (9), 1486 (7), 1443 (15), 1424 (19), 1396 (29), 1371 (12), 1338 (15), 1280 (38), 1249 (45), 1211 (12), 1167 (6), 1144 (6), 1109 (7), 1081 (5), 1055 (19), 943 (12), 914 (7), 859 (46), 796 (18), 767 (4), 752 (4), 674 (5), 653 (10), 594 (8), 538 (13), 480 (9), 423 (11), 369 (7), 303 (14), 283 (18), 262 (13), 225 (10), 183 (22), 131 (100), 92 (96). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 458 (20) [M -H]. **EA**: Berechnet: C 13.11 %, H 2.20 %, N 42.79 %; Gefunden: C 13.98 %, H 2.35 %, N 40.93 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 159$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 3 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 120 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**: > 0.10 J (100–500  $\mu\text{m}$ ).

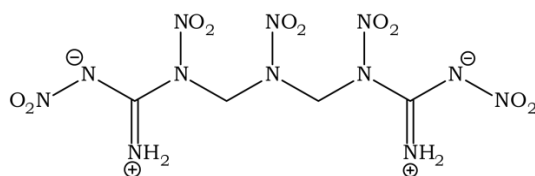
#### 4.7 1,11-Diamino-1,11-dinitrimino-2,4,6,8,10-pentanitro-2,4,6,8,10-pentaazaundecan (5)



Zu einer Dispersion von 1.00 g (5.34 mmol) Kalium-N,N'-dinitroguanidinat in 10 mL Aceton werden 820 mg (2.67 mmol) 1,7-Dichloro-2,4,6-trinitrazaheptan, 50 mg (0.33 mmol) Natriumiodid und 50 mg (0.19 mmol) 18-Krone-6-Ether gegeben. Die Reaktionsmischung wird für fünf Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene anorganische Feststoff durch Filtration entfernt und der Filterkuchen mit ca. 50 mL Aceton gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und aus 70 vol% wässriger Ethanol Lösung umkristallisiert. Es verbleiben 780 mg (1.47 mmol, 55 %) farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.48 (br, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 6.21 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.11 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 156.5 ( $\text{CNH}_2$ ), 64.9 ( $\text{CH}_2$ ), 64.3 ( $\text{CH}_2$ ). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -17 ( $\text{NO}_2$ ), -34 ( $\text{NO}_2$ ), -41 ( $\text{NO}_2$ ), -273 ( $\text{NH}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3457 (vw), 3418 (w), 3302 (w), 3086 (vw), 3050 (vw), 3038 (vw), 3005 (vw), 1665 (w), 1639 (m), 1631 (m), 1598 (m), 1578 (m), 1545 (m), 1519 (w), 1473 (w), 1454 (w), 1441 (m), 1422 (w), 1404 (m), 1381 (w), 1366 (w), 1328 (w), 1306 (w), 1262 (vs), 1214 (s), 1202 (s), 1161 (w), 1133 (w), 1108 (m), 1065 (w), 1032 (w), 948 (w), 937 (m), 914 (m), 859 (w), 796 (vw), 768 (w), 749 (w), 726 (vw), 702 (vw), 682 (vw), 669 (vw), 648 (vw), 619 (w). **MS** (DCI+):  $m/z$  = 533 (0.05) [M + H], 265 (19) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>], 150 (28) [HDNQ + H]. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset})$  = 175 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 3 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 96 N (< 100  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (< 100  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.8 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan (APX)



Zu einer Dispersion von 4.22 g (23 mmol) Kalium-N,N'-dinitroguanidinat in 30 mL Aceton werden 1.79 g (11 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan, gelöst in 5 mL Aceton, hinzugegeben. Zusätzlich werden zur Reaktionsmischung 100 mg (0.38 mmol) 18-Krone-6-Ether, sowie 150 mg (1 mmol) Natriumiodid gegeben, wobei sich die farblose Reaktionslösung augenblicklich fahlgelb färbt. Die Reaktionsmischung wird für drei Stunden refluxiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem gebildeten anorganischen Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen mit reichlich Aceton gewaschen, bis er

vollkommen entfärbt ist. Die vereinten organischen Lösungen werden am Rotationsverdampfer eingengt und im Hochvakuum getrocknet, wobei ein bräunlicher Rückstand verbleibt. Dieser wird mehrfach mit heißer 70 vol% wässriger Ethanol-Lösung behandelt, bis der Niederschlag vollkommen farblos ist. Nach dem Abfiltrieren wird mit 50 mL Ethanol gewaschen, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. Es verbleiben 3.69 g (9.60 mmol, 85 %) 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitrazaheptan als farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.93 (br, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.69 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 156.9 (CNH<sub>2</sub>), 64.5 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -17 (NO<sub>2</sub>), -35 (NO<sub>2</sub>), -41 (NO<sub>2</sub>), -272 (NH<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3428 (s), 3295 (s), 3054 (w), 3007 (w), 2978 (w), 2930 (vw), 2903 (w), 1657 (m), 1631 (s), 1605 (s), 1565 (m), 1518 (m), 1465 (m), 1448 (m), 1400 (m), 1359 (m), 1328 (m), 1266 (s), 1244 (s), 1220 (vs), 1203 (vs), 1150 (m), 1118 (m), 1105 (m), 1029 (m), 952 (vw), 920 (s), 910 (s), 880 (w), 869 (w), 797 (vw), 788 (vw), 776 (vw), 765 (w), 749 (w), 724 (vw), 676 (w), 633 (w), 602 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3283 (vw), 3056 (w), 3007 (m), 2953 (vw), 2924 (vw), 1654 (w), 1588 (w), 1569 (vw), 1557 (vw), 1509 (w), 1449 (w), 1409 (m), 1376 (m), 1328 (m), 1281 (m), 1270 (m), 1243 (m), 1200 (m), 1150 (w), 1106 (w), 1042 (w), 954 (m), 915 (w), 871 (vs), 797 (m), 780 (vw), 751 (vw), 728 (vw), 714 (vw), 670 (w), 653 (w), 635 (w), 601 (vw), 533 (m), 468 (w), 431 (w), 415 (w), 363 (vw), 331 (vw), 306 (s), 271 (vw), 246 (w), 194 (w), 145 (m), 124 (m). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 385 (0.4) [M + H], 265 (33), 177(6), 168 (6), 150 (40), 105 (31), 75 (42). **EA**: Berechnet: C 12.51 %, H 2.10 %, N 43.75 %; Gefunden: C 12.64 %, H 2.28 %, N 43.66 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 174$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 3 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 80 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (100–500  $\mu\text{m}$ ).

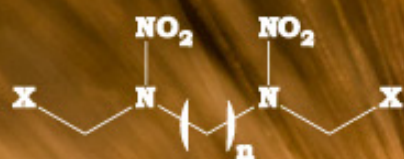
## Literatur

- [1] A. A. Astrat'yev, D. V. Dashko and L. L. Kuznetsov, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 501-512.
- [2] a) A. M. Astachov, V. A. Revenko, A. D. Vasiliev, A. A. Nefedov, L. A. Kruglyakova, K. P. Dyugaev and R. S. Stepanov, *Int. Annu. Conf. ICT* **2006**, 37th, 173/171-173/112; b) M. N. Makhov, *Int. Annu. Conf. ICT* **2007**, 38th, 118/111-118/111.
- [3] A. D. Vasiliev, A. M. Astachov, M. S. Molokeev, L. A. Kruglyakova and R. S. Stepanov, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, C59, o550-o552.
- [4] A. M. Astachov, V. A. Sokolenko, P. V. Brovchenko and A. L. Rubailo, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2005**, 48, 36-38.
- [5] a) N. V. Latypov, M. Johansson, L. N. Yudina Wahlstroem, S. Ek, C. Eldsaeter and P. Goede, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2007**, 4, 3-16; b) N. V. Latypov, M. Johansson, L. N. Yudina-Wahlstroem, S. Ek, C. Eldsaeter and P. Goede, *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin., 9th* **2006**, 160-168.
- [6] A. D. Vasiliev, A. M. Astakhov, M. S. Molokeev, L. A. Kruglyakova and R. S. Stepanov, *J. Struct. Chem.* **2004**, 45, 532-536.
- [7] R. S. Stepanov, A. M. Astakhov, L. A. Kruglyakova and M. A. Stepanova, *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, 69, 1624-1627.
- [8] A. M. Astachov, R. S. Stepanov, L. A. Kruglyakova and Y. V. Kekin, *Int. Annu. Conf. ICT* **2000**, 31st, 13/11-13/10.
- [9] S. G. Il'yasov, A. A. Lobanova, I. Y. Bagryanskaya, T. V. Rybalova and Y. V. Gatilov, *J. Struct. Chem.* **2009**, 50, 1066-1070.
- [10] a) P. Goede, N. Wingborg, H. Bergman and N. V. Latypov, *Int. Annu. Conf. ICT* **2000**, 31st, 45/41-45/11; b) P. Goede, N. Wingborg, H. Bergman and N. V. Latypov, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2001**, 26, 17-20.
- [11] M. Syczewski, I. Cieslowska-Glinska and H. Boniuk, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1998**, 23, 155-158.
- [12] Z. J. Fang, J. Chen and F. P. Li, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 314-316.
- [13] M. D. Pace and J. L. Flippen-Anderson, *J. Energ. Mater.* **1984**, 2, 43-60.
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [16] R. D. Dennington II, T. A. Keith and J. M. Millam in *GaussView, Vol. Semichem, Inc., Shawnee Mission KS*, **2009**.
- [17] a) J. S. Murray, P. Lane and P. Politzer, *Mol. Phys.* **1995**, 85, 1-8; b) P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. Edward Grice and M. C. Concha, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, 573, 1-10; c) B. M. Rice and J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1770-1783.

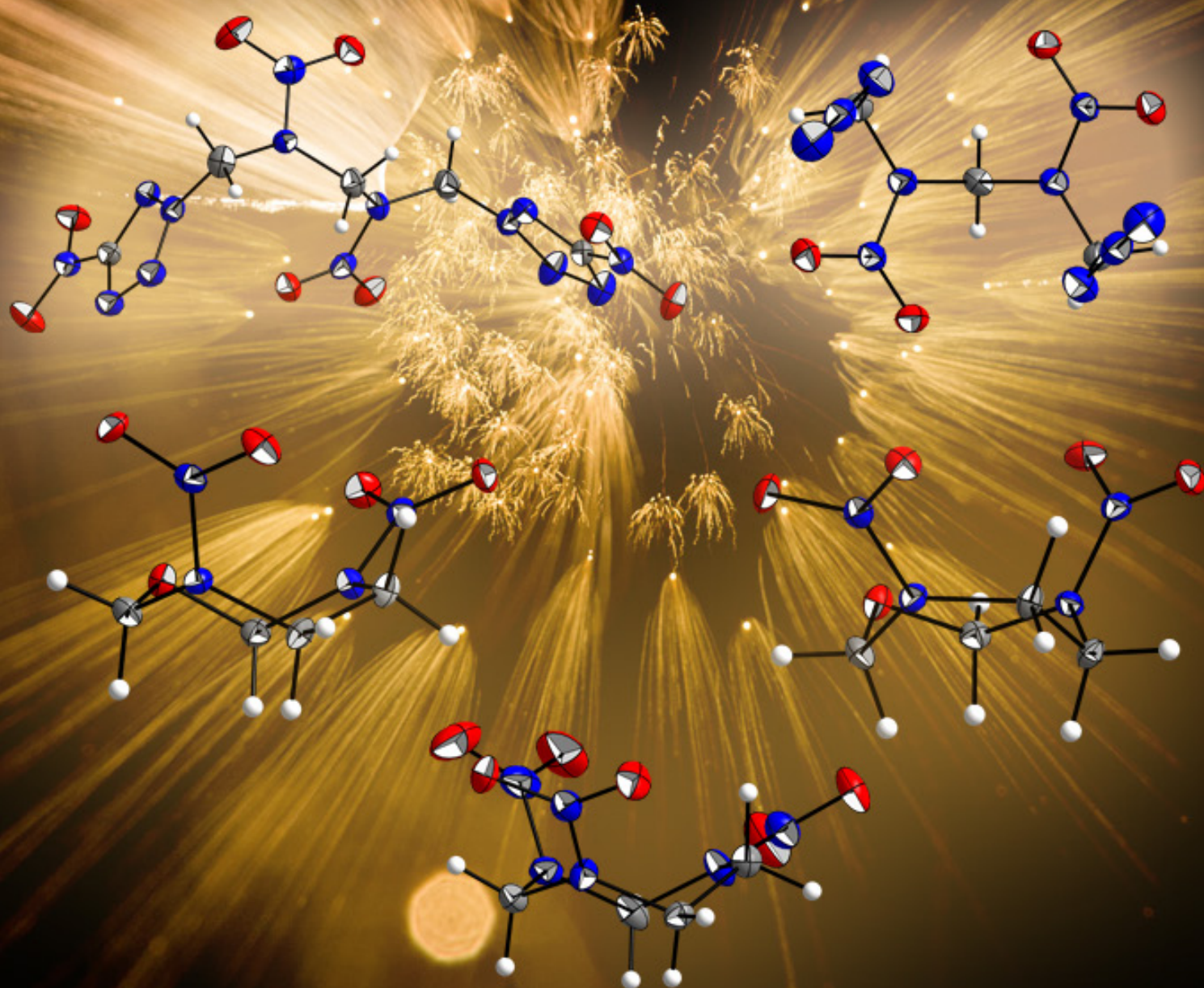
- [18] R. Cohen, Y. Zeiri, E. Wurzburg and R. Kosloff, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11074-11083.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03*, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [20] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
- [21] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 445-458.
- [22] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [23] a) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore and L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609-3620; b) H. D. B. Jenkins, D. Tudela and L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2364-2367.
- [24] a) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197-202; b) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, *24*, 280-285; c) M. Suceca, *Mater. Sci. Forum* **2004**, 465-466, 325-330.



# HEDM basierend auf Methylenbisnitramin und Ethylenbisnitramin



$n = 1, 2$   
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NT}$





## **HEDM basierend auf Methylenbisnitramin und Ethylenbisnitramin**

*Im Rahmen dieses Kapitels wurden offenkettige Nitramine basierend auf Methylenbisnitramin, sowie Ethylenbisnitramin dargestellt. Ausgehend von den Chloromethylnitraminen, 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan sowie 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan, wurden durch Derivatisierung mit Azid bzw. 5-Nitrotetrazol als Substituenten hoch-energetische Verbindungen dargestellt und diese bzgl. ihrer energetischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich wurden die Molekülstrukturen über Röntgenbeugung an Einkristallen aufgeklärt. Durch Untersuchung der Thermolyseprodukte von 1,6-Dinitroxy-1,5-dinitrazahexan konnten zyklische Systeme nachgewiesen werden, welche zu sieben- bzw. neungliedrigen Ringstrukturen*

*führen. 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan wurde einer detaillierten pulverdiffraktometrischen Untersuchung unterworfen, sowie bzgl. seiner Stabilität im geschmolzenen Zustand untersucht. Die für zyklische Nitramine bekannte Problematik der polymorphen Formen, wurde auf 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan übertragen, wobei über Pulverdiffraktometrie eine Hochtemperaturmodifikation nachgewiesen werden konnte. Desweiteren konnte über Röntgenbeugung die Molekülstruktur von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan aufgeklärt werden. Diese wird bzgl. der relativen Anordnung der Nitrofunktionen den zyklischen Nitraminen RDX (Cyclotrimethylen-trinitramin), bzw. CL-20 (Hexanitrohexaazaisowurtzitane) gegen-übergestellt.*



## 1 Einleitung

Der Abbau des Hexamethylenetetramin Käfigs durch Acetolyse bzw. Nitrolyse ist die bestuntersuchteste Reaktion bei der Darstellung von hochenergetischen Materialien. Schon BACHMANN et al. konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass neben den zyklischen Nitraminen RDX und HMX je nach Prozessführung offenkettige Polynitramine entstehen, wie z.B. 1,3-Diacetoxy-2-nitrazapropan oder 1,7-Diacetoxy-2,4,6-trinitrazaheptan<sup>[1]</sup>. Hiervon ausgehend bilden diese Verbindungen die Basis für zahlreiche hochenergetische Materialien, wobei durch geeignete Substituentenwahl die energetischen Eigenschaften entsprechend den Anforderungen maßgeschneidert werden können. Speziell Azidomethylnitramine der Form  $N_3CH_2NNO_2R$  wurden für CMDB-Formulierungen (*Composite Modified Double Base*) zusammen mit RDX zur Verbesserung der Abbrandgeschwindigkeit untersucht<sup>[2]</sup>. Durch den hohen Stickstoffgehalt der Azidomethylnitramine und der dadurch verbesserten Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist es möglich, Treibstoffsysteme derart zu verfeinern, dass ohne Leistungsverlust eine geringere Signatur möglich ist<sup>[2]</sup>. Aber auch Treibstoffformulierungen auf Basis von Nitrocellulose inkooperieren offenkettige Azidomethylnitramine zur Verbesserung des spezifischen Impulses<sup>[3]</sup>.

Der Effekt des Nitramin-Grundkörpers auf die Zusammensetzung der gasförmigen Verbrennungsprodukte wurde von BRILL et al. untersucht, mit dem Resultat, dass die  $N-CH_2-N$ -Einheit thermisch weniger stabil ist, als Verbindungen auf Basis einer  $N-(CH_2)_2-N$ -Einheit<sup>[4]</sup>. Verglichen mit zyklischen Nitraminen gleicher Zusammensetzung zeigt die Analyse der Thermolyseprodukte im Vergleich zu offenkettigen Nitraminen kaum Abweichung<sup>[4-5]</sup>. Speziell Nitroxyl- aber auch Methyl-terminierte offenkettige Nitramine wurden als energetische Plastifizierer für Treibstoffsysteme untersucht und zeigen bei der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit positive Ergebnisse<sup>[6]</sup>. Obgleich die Klasse der offenkettigen Nitramine seit Jahrzehnten bekannt ist, offenbart sie aufgrund der breiten Impuls- und Flammtemperaturbereiche neue technologische Möglichkeiten zur Steuerung der Abbrandgeschwindigkeit<sup>[7]</sup>. Die Desensitivierung von Treibstoffsystemen basierend auf zyklischen Nitraminen wie RDX oder HMX mit Hilfe ethylenverbrückter offenkettiger Nitramine wurde erst kürzlich von *Aero-Jet-General Corporation* patentiert und zeigt die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Klasse von Substanzen in Formulierungen aber auch als Hauptbestandteil energetischer Ladungen<sup>[8]</sup>.

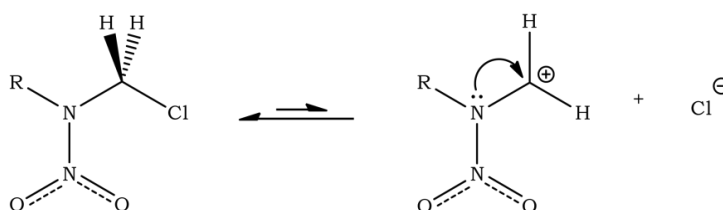
Durch Einführung stickstoffreicher nitrierter heterozyklischer Substituenten, wie z.B. 5-Nitrotetrazol<sup>[9]</sup>, mittels nucleophiler Substitutionsreaktion an Chloromethylnitraminen, sind nach HIGHSMITH und BOTTARO<sup>[10]</sup> energetische Verbindungen zugänglich, welche als sekundäre Explosivstoffe, in Zündsystemen oder als Komponenten in Treibstoff-Formulierungen Verwendung finden könnten. Obgleich die Klasse der offenkettigen Nitramine vielfältige synthetische Möglichkeiten bietet, wurden bisher nur wenige strukturelle Arbeiten zu Chloromethylnitraminen, sowie Azidomethylnitraminen

veröffentlich<sup>[11]</sup> bzw. sie beschränken sich auf Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase<sup>[12]</sup>. Durch den hohen endothermen Charakter des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten oder des Azido-Substituenten sind diese offenkettigen Nitramine von besonderem Interesse für die präsentierten Anwendungen und somit im Fokus dieses Kapitels.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

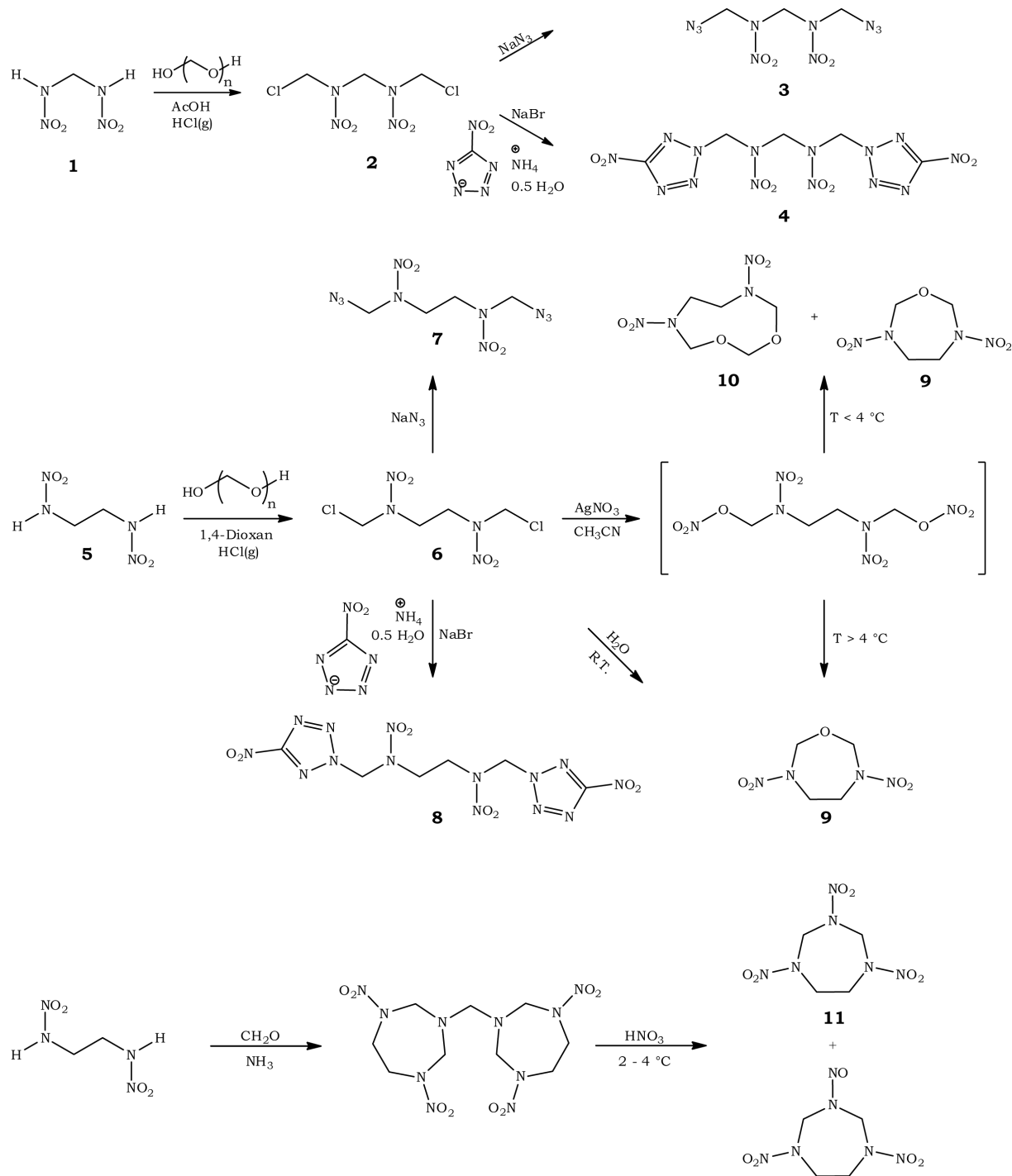
Der Zugang zu Chloromethylnitraminen erfolgt durch Umsetzung von primären Nitraminen mit Formaldehyd nach FRANCHIMONT<sup>[13]</sup>. Hierbei wird durch protolytische Dissoziation das primäre Nitramin deprotoniert, woraufhin ein nucleophiler Angriff auf den Kohlenstoff des Formaldehyds folgt. Da alle Reaktionsschritte reversibel sind wird im Überschuss von Formaldehyd gearbeitet und die Hydroxymethylnitramin-Zwischenstufe nicht isoliert sondern *in situ* zum Chloromethylnitramin-Derivat umgesetzt<sup>[14]</sup>. Als Chlorierungsmittel können gasförmiges Chlorwasserstoff in Dioxan oder Essigsäure fungieren, aber auch über Acetylchlorid mit Aluminium(III)chlorid<sup>[15]</sup> oder Thionylchlorid mit Zinkchlorid<sup>[16]</sup> ist die Derivatisierung möglich. Chloromethylnitramine sind somit selektiv zugänglich und stellen aufgrund ihrer ausreichenden Stabilität in organischen Lösemitteln und der hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Agenzien Schlüssel-Intermediate für den Aufbau hochenergetischer Verbindungen dar. Einen Überblick über die Chemie der aliphatischen Nitramine verschafft der Übersichtsartikel von GAFAROV<sup>[16]</sup>. Der säurekatalysierte Zersetzungsmechanismus primärer Nitramine verläuft über die Ausbildung eines Carbokations und N<sub>2</sub>O-Abspaltung<sup>[17]</sup>. Die erhöhte Reaktivität der Chloromethylnitramin-Derivate ist nach TISHKO et al. verständlich durch die mesomere Stabilisierung des Carbokations im Übergangszustand und des hieraus resultierenden Elektronsextets am sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff<sup>[18]</sup>. Für das Pentafluorochlorostibat Salz von 2-Nitrazapropan-1-ylum wurde die Koaleszenzenergie der Methylenprotonen auf 6.1 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt<sup>[18]</sup>.



Durch Umsetzung der Chloromethylnitramine **2** und **6** mit Natriumazid bzw. Ammonium-5-nitrotetrazolat Hemihydrat wurden die offenkettigen Azidomethylnitramine **3** und **4** bzw. 5-Nitrotetrazol-2-ylnitramine **7** und **8** dargestellt. Im Falle der 5-Nitrotetrazolyl-Derivate wurde zur Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Natriumbromid transhalogeniert. Die Reaktion von 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) mit Silbernitrat führt in Anlehnung an GAFUROV<sup>[19]</sup> und FRIDMAN<sup>[14]</sup> zum instabilen Nitroxymethyl-Intermediat 1,6-Dinitroxy-2,5-dinitrazahexan, welches in Lösung zu den zyklischen Nitraminoethern **9** und **10** umsetzt. Alternativ hierzu ist 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) auch durch Hydrolyse von



1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) bei Raumtemperatur durch fraktionierte Kristallisation darzustellen. Die Synthese von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan wurde analog zu der von MYERS und WRIGHT bekannten Darstellung aus Ethylendinitramin durchgeführt<sup>[20]</sup>, wobei bei der Nitrolyse von Methylen-*bis*-3,6-dinitro-1,3,6-triazacycloheptan bei höheren Temperaturen 1,5-Dinitro-3-nitroso-1,3,5-triazepan als Nebenprodukt beobachtet werden konnte.



**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung der Methylenbisnitramin und Ethylenbisnitramin basierenden HEDM.

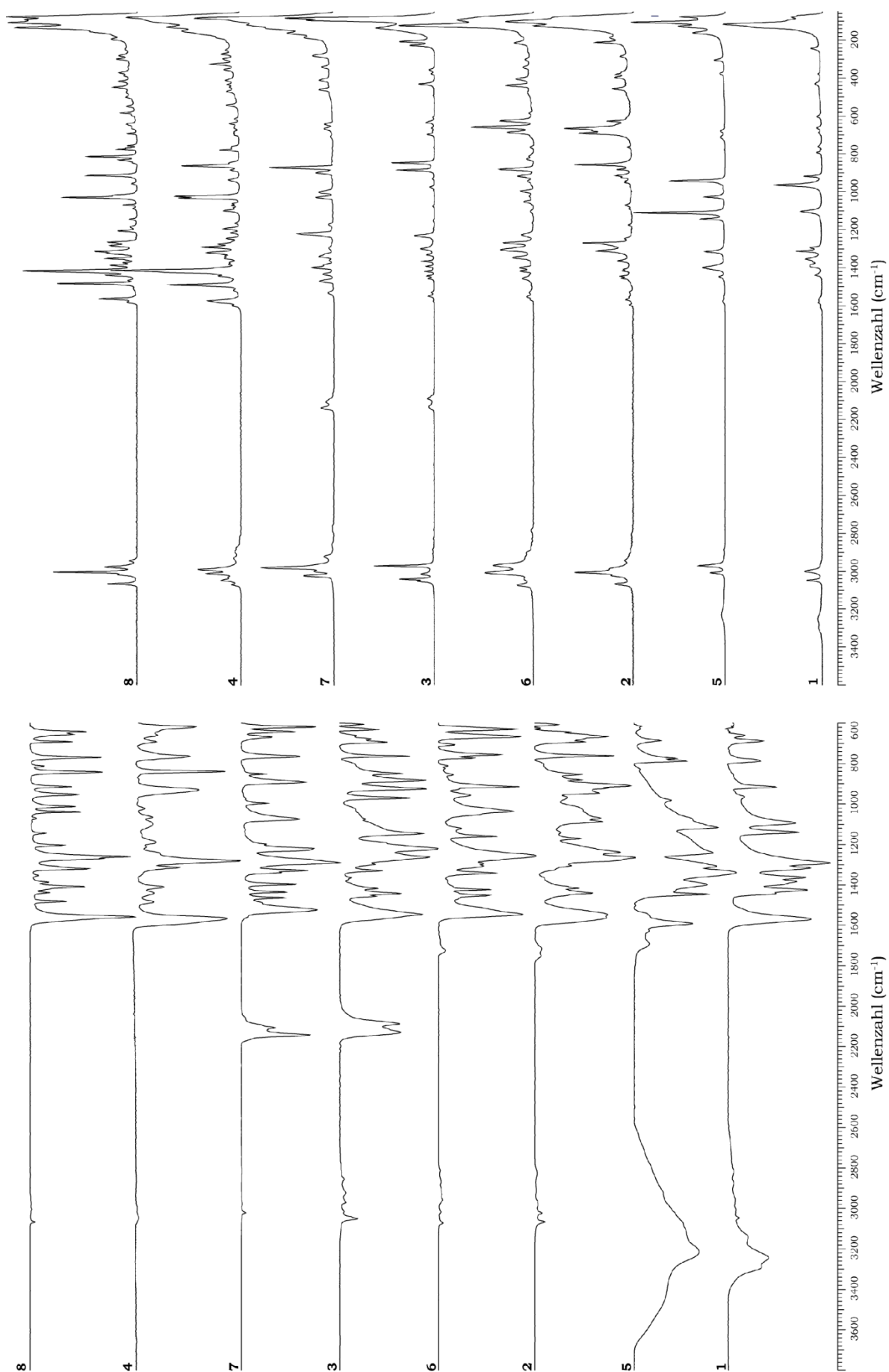
### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der dargestellten Substanzen wurden Infrarotspektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie RAMAN-Spektren durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die Schwingungsspektren der aliphatischen Nitramine sind in Abbildung 2 dargestellt, die zyklischen Nitramine sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

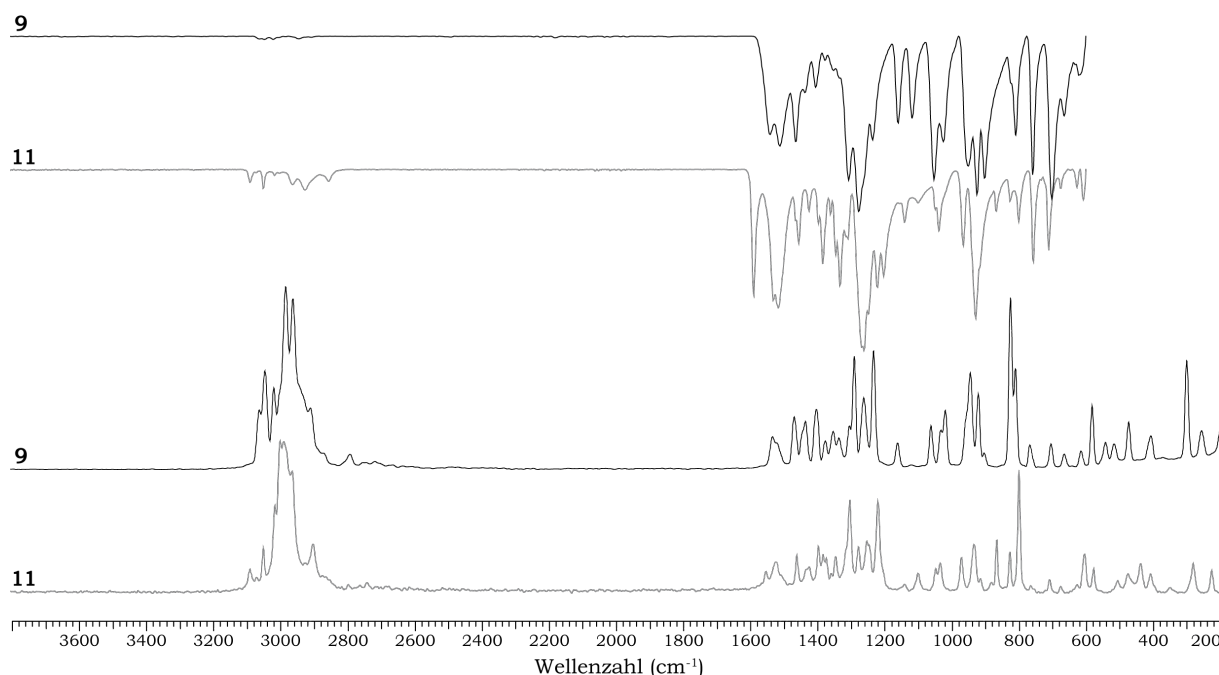
Die C-H-Valenzschwingungen der aliphatischen Nitramine sind in den RAMAN-Spektren besser aufgelöst und zeigen sich als Banden im Wellenzahlbereich zwischen 3070–2920  $\text{cm}^{-1}$ . Infolge der Chloromethylierung verschwinden die breiten N-H-Valenzschwingungen der primären Nitramine, welche als Banden im Bereich zwischen 3300–3200  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden. Die assymetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  der Azidomethyl-Derivate **3** und **6** erscheinen in Form zweier Schwingungsbanden im Bereich zwischen 2142–2088  $\text{cm}^{-1}$ , was in Übereinstimmung mit dem von LIEBER<sup>[21]</sup> publizierten Schwingungsbereich liegt. Die Schwingungsbanden im Bereich 1260–1220  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen nach LIEBER der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$  der Azidfunktion, wobei eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Komplexizität der Systeme nicht möglich ist. Den N-NO<sub>2</sub>-Nitrogruppen von **3** und **7** konnten die assymetrische Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  in Form der Schwingungsbanden zwischen 1546–1524  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Analog hierzu werden für **4** und **8** die assymetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  zwischen 1600–1580  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, gefolgt von den C-NO<sub>2</sub>-Schwingungsbanden der 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten bei 1564  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1573  $\text{cm}^{-1}$ . Die intensitätsstarken RAMAN-Banden bei 1488  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1416  $\text{cm}^{-1}$  sind in Übereinstimmung mit den Resultaten der schwingungsspektroskopischen Untersuchung von BOESE und KLAPÖTKE an vergleichbaren Systemen<sup>[9]</sup>. Die symmetrischen Streckschwingungen der Nitrogruppen  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  sind im Bereich zwischen 1351–1265  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden ist ohne weiterführende quantenmechanische Schwingungsanalyse nicht möglich und daher nicht Bestandteil der präsentierten Untersuchung.

Die zyklischen Nitramine **9** und **11** zeigen ein komplexes Muster an C-H-Valenzschwingungen, welche im Wellenzahlbereich von 3090–2800  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die assymetrische N-NO<sub>2</sub>-Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  konnte für beide Verbindungen im Bereich zwischen 1540–1510  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, wobei für **11** eine zusätzliche Absorption bei 1588  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten ist, welche vermutlich der methylenverbrückten Nitrogruppe angehört. Die symmetrischen NO<sub>2</sub>-Streckschwingungen  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  treten zwischen 1332–1234  $\text{cm}^{-1}$  in Erscheinung und sind in Übereinstimmung mit dem für RDX bestimmten Wellenzahlbereich<sup>[22]</sup>. In Analogie zur Betrachtung von RDX wurde die „Breathing Schwingungen“ beider Ringsysteme, aufgrund ihrer hohen RAMAN-Intensität, den Schwingungsbanden bei 827  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 813  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet.





**Abbildung 2:** IR- und RAMAN-Spektren von **1–8**.



**Abbildung 3:** IR- (oben) und RAMAN-Spektren (unten) von **9** und **11**.

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* vermessen. Soweit nicht anders vermerkt wurde hierfür  $D_6$ -Aceton verwendet. Die in Tabelle 1 zusammengefassten chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu TMS ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), sowie Nitromethan ( $^{14}\text{N}$ ) angegeben.

**Tabelle 1:**  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{14}\text{N}$ -NMR Verschiebungen in ppm

	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$		$^{14}\text{N}$	
<b>1</b>	5.23		53.5		-25	-206
<b>2</b>	6.02 <sup>i</sup>	5.96 <sup>a</sup>	63.8 <sup>i</sup>	59.0 <sup>a</sup>	-37	–
<b>3</b>	5.91 <sup>i</sup>	5.46 <sup>a</sup>	65.9 <sup>a</sup>	64.5 <sup>i</sup>	-33	-136, -164, -309
<b>4</b>	7.10 <sup>a</sup>	6.42 <sup>i</sup>	66.5 <sup>a</sup>	65.1 <sup>i</sup>	-35, -38	–
<b>5*</b>	3.58		42.8		-27	–
<b>6</b>	5.90 <sup>a</sup>	4.30 <sup>i</sup>	60.3 <sup>a</sup>	48.5 <sup>i</sup>	-34	-199
<b>7</b>	5.37 <sup>a</sup>	4.24 <sup>i</sup>	66.2 <sup>a</sup>	49.1 <sup>i</sup>	-30	-136, -164, -310
<b>8</b>	6.97 <sup>a</sup>	4.64 <sup>i</sup>	67.6 <sup>a</sup>	50.5 <sup>i</sup>	-35, -38	–
<b>9</b>	5.54	4.39	78.7	46.9	-38	-194
<b>11</b>	6.16	4.45	63.0	49.0	-29, -30	–

\* Die für **5** angegebenen chemischen Verschiebungen sind unter Verwendung von  $D_6$ -DMSO angegeben.

<sup>i</sup> Identifiziert als innere Methyleninheit, <sup>a</sup> Identifiziert als äußere Methyleninheit.

Die chemischen Verschiebungen ( $^1\text{H}$  sowie  $^{13}\text{C}$ ) offenkettiger, sowie cyclischer Methylennitramine wurden von FANG et al. untersucht<sup>[23]</sup>. Verglichen mit Methylenbisnitramin (**1**) erscheinen die  $^1\text{H}$ -Resonanzen bei deutlich tieferem Feld. Die

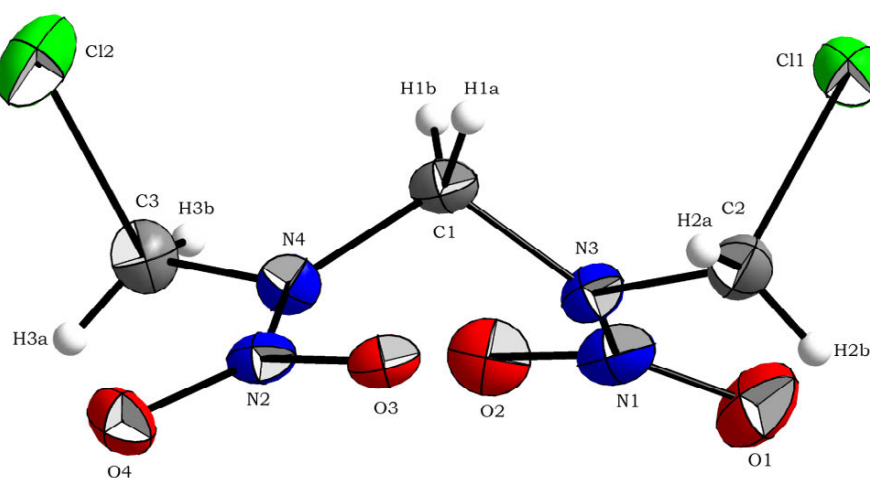
zentrale Methyleinheit wird für **2** und **3** entsprechend des von FANG et al. angegeben Bereiches von 6.10–5.90 ppm gefunden, während für 1,5-Bis(5-Nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**) eine signifikante Verschiebung auf 6.42 ppm stattfindet. Die Resonanz der endständigen Methylenbrücken ist für 1,5-Diazido-2,4-dinitrazapentan (**3**) mit 5.46 ppm in Richtung Hochfeld verschoben, während für 1,5-Bis(5-Nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**) die Resonanz bei 7.10 ppm erscheint. Im Falle der ethylenverbrückten Nitramine zeigen sich die gleichen Trends, wobei die Resonanzen minimal in Richtung Hochfeld verschoben sind. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der zentralen Methyleinheiten sind für die ethylenverbrückten Nitramine mit 48.5–50.5 ppm gegenüber den methylenverbrückten Nitraminen mit 63.8–65.1 ppm deutlich in Richtung Hochfeld verschoben. Die endständigen Methyleinheiten erscheinen für die Chloromethylnitramine **2** bei 59.0 ppm und **6** bei 60.3 ppm, für die Azidomethylnitramine **3** bei 65.9 ppm und **7** bei 66.2 ppm und für die 5-Nitrotetrazol-2-yl-methylnitramine **4** bei 66.5 ppm und **8** bei 67.2 ppm. Die  $^{14}\text{N}$ -Resonanzen der Nitrogruppen sind zwischen –30 ppm und –38 ppm zu finden, während die Aminstickstoffe für **6** als breite Resonanz bei –199 ppm erscheinen. Sofern die chemischen Verschiebungen in Tabelle 1 nicht angegeben sind, konnten sie für die entsprechenden Verbindungen im  $^{14}\text{N}$ -Experiment nicht beobachtet werden. Die für die kovalente Azide **3** und **7** zu erwartenden Resonanzen werden mit –136 ppm, –164 ppm und –309 ppm gefunden. Die Betrachtung der  $^1\text{H}$ -Resonanzen der zyklischen Nitramine zeigt, dass die Substitution der Nitraminfunktion durch eine Etherfunktion die Resonanzen Richtung Hochfeld verschieben, wobei dieser Effekt für die direkt benachbarte Methylenbrücke stärker ausgeprägt ist. Das  $^{13}\text{C}$ -Experiment zeigt für die Methylenbrücke im Falle der oben erwähnten Substitution eine Verschiebung von 63.0 ppm auf 78.7 ppm. Die Nitrogruppen von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) sind als Resonanzen bei –29 ppm bzw. –30 ppm ersichtlich, während die Aminstickstoffe nicht detektiert werden konnten. Für 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan konnte sowohl die Resonanz der Nitrofunktion bei –38 ppm, als auch die des Aminstickstoffes bei –194 ppm in Form einer breiten Resonanz gefunden werden.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 HEDM basierend auf Methylenbisnitramin

#### 2.2.1.1 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**)

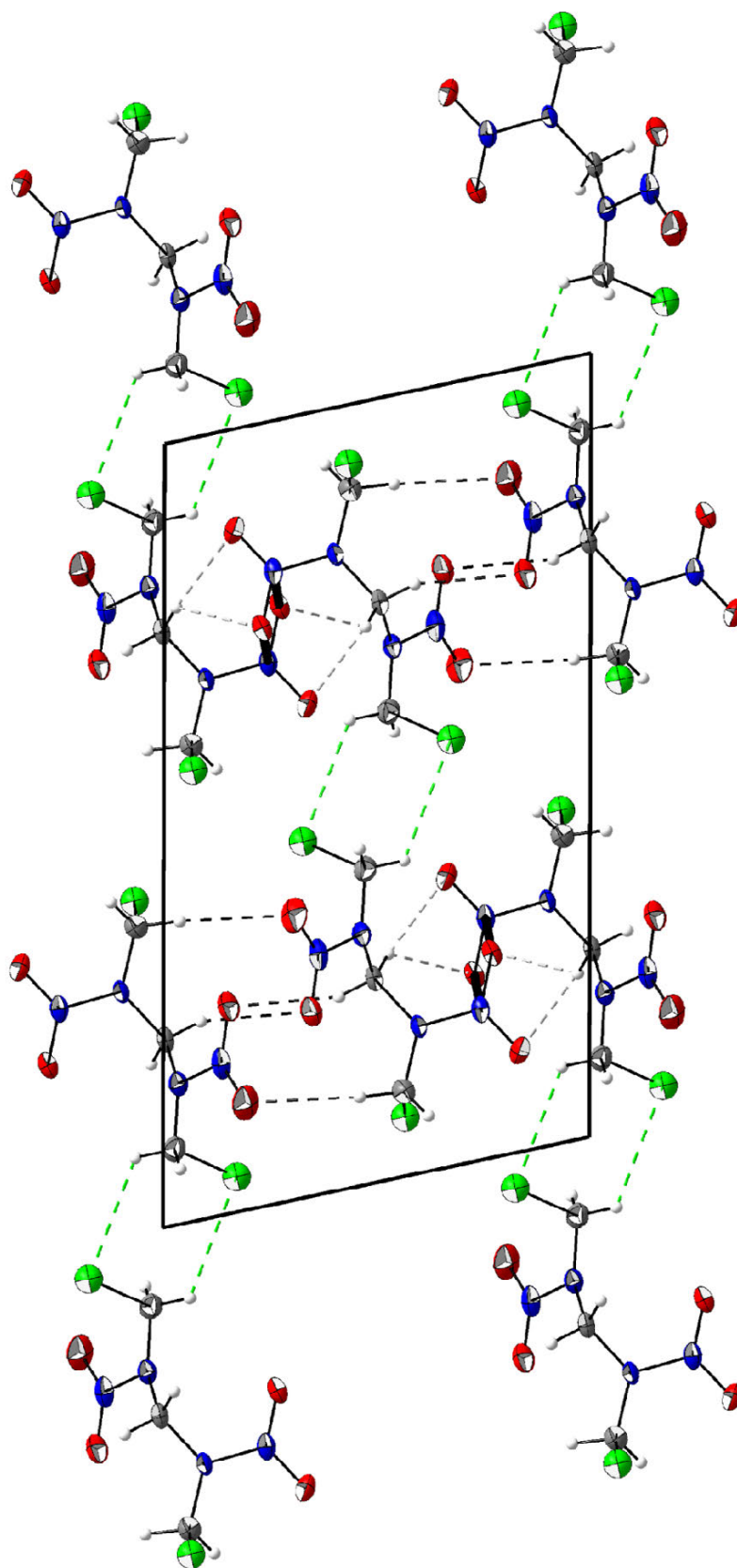
Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung an **2** konnten durch Umkristallisation aus Chloroform erhalten werden. 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.754 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 4 dargestellt, die Anordnung der Moleküle im Kristall in Abbildung 5 wiedergegeben.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur von 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–C11 1.797(3), C3–Cl2 1.802(3), N1–N3 1.394(3), N2–N4 1.372(2), C1–N3 1.447(3), C1–N4 1.448(3), C2–N3 1.416(3), C3–N4 1.433(3), N1–O1 1.210(3), N1–O2 1.224(3), N2–O3 1.229(2), N2–O4 1.225(2).

**Tabelle 2:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **2**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$
C1–H1b $\cdots$ O2	0.878 Å	2.434 Å	3.266 Å	158.17°	–0.286 Å inter
C3–H3b $\cdots$ O1	0.985 Å	2.563 Å	3.418 Å	145.18°	–0.157 Å inter
C2–H2a $\cdots$ Cl1	1.005 Å	2.863 Å	3.546 Å	125.77°	–0.087 Å inter
C1–H1a $\cdots$ O4	0.947 Å	2.620 Å	3.550 Å	167.09°	–0.100 Å inter
C1–H1a $\cdots$ O3	0.947 Å	2.628 Å	3.337 Å	132.06°	–0.092 Å inter
C3–H3b $\cdots$ O2	0.985 Å	2.595 Å	3.187 Å	118.69°	–0.125 Å intra
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{N–O}) < 3.07 \text{ Å}^{[24]}$				N2–O3	2.928 Å inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{C–O}) < 3.22 \text{ Å}^{[24]}$				C2–O4	3.148 Å inter
				C3–O2	3.187 Å intra

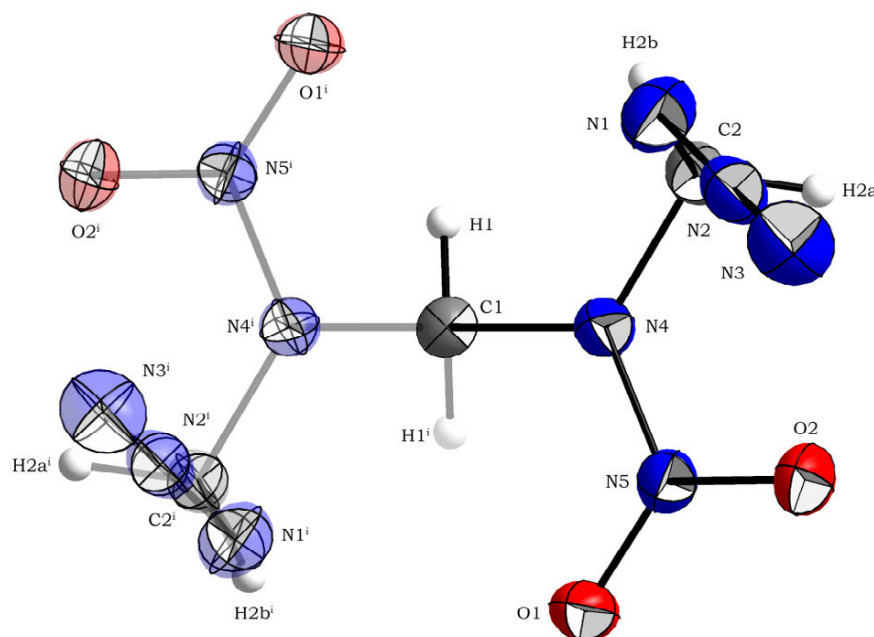


**Abbildung 5:** Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Kette sind schwarz gebrochen und zwischen den Ketten grau gebrochen dargestellt. Die dimeren Struktureinheiten sind grün gebrochen hervorgehoben, N-O-Kontakte sind als dicke schwarze Bindungsstriche dargestellt.

Die Molekülstruktur von 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**) zeigt annähernd  $C_2$ -Symmetrie, wobei die Chloratome Cl1 und Cl2 in die gleiche Raumrichtung zeigen. Die C–Cl-Bindungslängen betragen 1.797(3) Å bzw. 1.802(3) Å und sind verglichen mit ähnlichen Systemen (RCH<sub>2</sub>–Cl: 1.790 Å<sup>[25]</sup>) verlängert. Die N–N-Bindungslängen wurden mit 1.394(3) Å respektive 1.372(2) Å bestimmt und zeigen die für Nitramine durch Konjugation verursachte Mehrfachbindungsanteile. Die Summe der Bindungswinkel um N3 und N4, betragen 356.2° bzw. 352.8°, während die Aminobiegewinkel mit 19.8(1)° bzw. 27.2(1)° gefunden werden. Der Winkel der Nitroebenen zueinander beträgt 55.4°. Aufgrund der erhöhten Azidität der Methylenprotonen müssen bei der Betrachtung der Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **2** nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrogruppen, sowie zu den Chloratomen berücksichtigt werden. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die dipolare N–O-Wechselwirkung N2–O3 ist zwischen den Nitrofunktionen wirksam und wird mit 2.928 Å deutlich kürzer gefunden als die Summe der VAN DER WAALS Abstände von Stickstoff und Sauerstoff mit 3.07 Å<sup>[24]</sup>.

### 2.2.1.2 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan (**3**)

Eine strukturelle Charakterisierung von 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan (**3**) konnte an Einkristallen, welche sich aus siedendem Benzol beim Abkühlen abscheiden durchgeführt werden. 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan (**3**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd2* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.735 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 7 wiedergegeben. Die Molekülstruktur von 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan zeigt  $C_2$ -Symmetrie, wobei der zentrale Methylenkohlenstoff halbbesetzt ist und beide Azidsubstituenten in die gleiche Raumrichtung zeigen. Verglichen mit **2** sind durch Einführung der Azid-Substituenten die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktion mit 1.352(2) Å deutlich verkürzt. Für die Azidfunktion wurden systemtypische N–N-Bindungslängen von 1.125(3) Å und 1.244(3) Å gefunden. Der Vergleich der C–N-Bindungslängen zeigt, dass die C–N-Bindungslänge zur Azidfunktion mit 1.468(4) Å deutlich verlängert ist, was sich mit der veröffentlichten Kristallstruktur des höheren Homologen 1,7-Diazo-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan<sup>[11]</sup> deckt. Der  $\angle$ (NNN)-Bindungswinkel für das kovalente Azid wird mit 170.7(1)° gefunden. Die Struktur um den Aminstickstoff N4 ist durch Konjugation zur Nitrofunktion ideal planar, was sich in einer Summe der Bindungswinkel von 360°, sowie einen Aminobiegewinkel von 1.3° widerspiegelt.



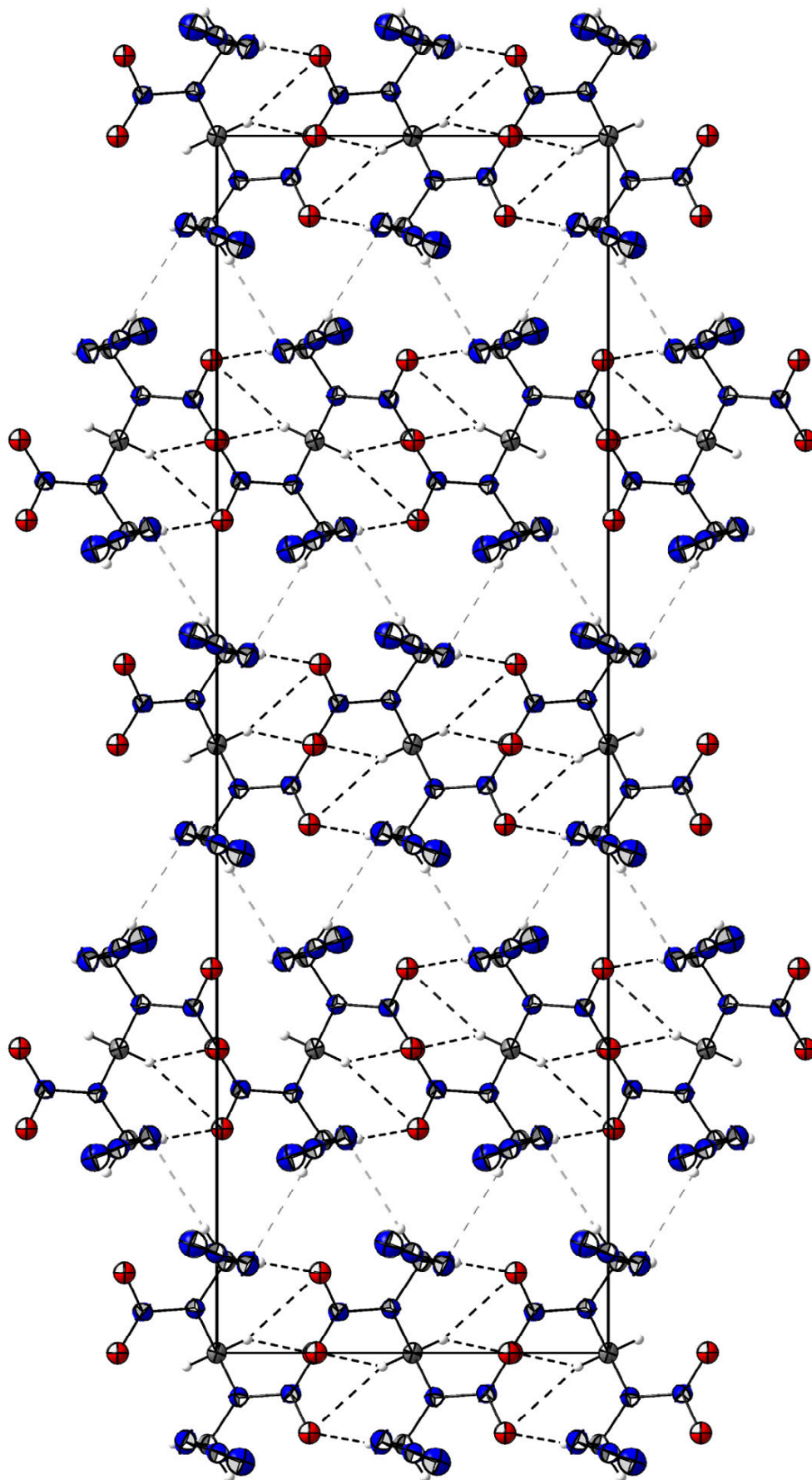
**Abbildung 6:** Molekülstruktur von 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan (**3**), Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Symmetrie Operation [i]  $[0.5-x, 0.5-y, z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N2 1.244(3), N2–N3 1.125(3), N4–N5 1.352(2), C1–N4 1.451(3), C2–N1 1.468(4), C2–N4 1.445(3), N5–O1 1.217(2), N5–O2 1.236(2).

Die Betrachtung der auftretenden Wechselwirkungen innerhalb von 1,5-Diazo-2,4-dinitrazapentan (**3**) zeigt eine Besonderheit bzgl. der intramolekularen Absättigung des Moleküls. Die Nitrofunktion bildet durch elektrostatische Interaktion mit dem zentralen Stickstoffatom des Azids substituenten einen Kontakt aus, der mit einem Abstand von 2.837 Å deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Radien von 3.07 Å liegt<sup>[24]</sup>. Die Anordnung von **3** im Kristall lässt sich als schichtartig beschreiben, wobei aufgrund der hohen Azidität der Methylenprotonen nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Während innerhalb einer Schicht nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Methylenbrücken zur Nitrofunktion bestehen, treten zwischen den Schichten nur schwache Kontakte zur Azidfunktion auf (dargestellt als gebrochen graue Bindungsstriche in Abbildung 7).

**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **3**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1–H1···O1	0.942 Å	2.485 Å	3.319 Å	147.50°	–0.235 Å inter
C2–H2b···O2	0.982 Å	2.577 Å	3.501 Å	156.94°	–0.143 Å inter
C2–H2a···N1	0.981 Å	2.620 Å	3.583 Å	167.17°	–0.130 Å inter
C1–H1···O2	0.942 Å	2.620 Å	3.526 Å	161.50°	–0.100 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[24]</sup>				N2–O2	2.837 Å intra



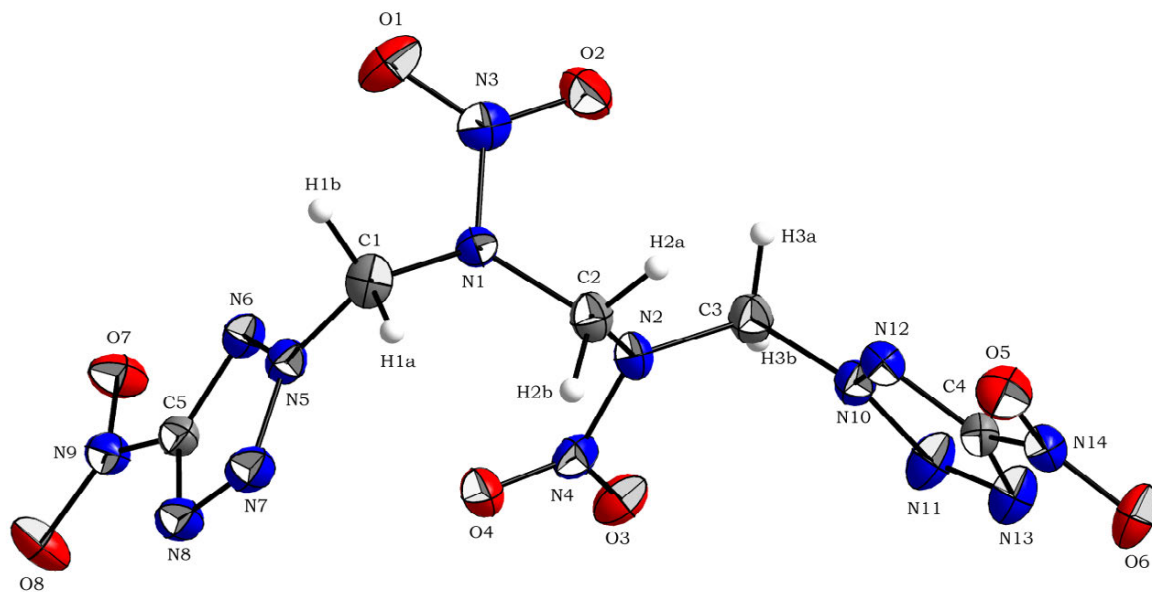


**Abbildung 7:** Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Bandes sind schwarz gebrochen dargestellt, die Wechselwirkung C2-H2a...N1 ist grau gebrochen und wirkt zwischen den Bändern.



### 2.2.1.3 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (4)

Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**) konnten durch Diffusionkristallisation mittels Nitromethan und Dichlormethan gewonnen werden. 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.844 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8, die Anordnung im Kristall in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N3 1.382(2), N2–N4 1.382(2), N5–N6 1.325(2), N5–N7 1.322(2), N7–N8 1.318(2), N10–N11 1.328(2), N10–N12 1.323(2), N11–N13 1.318(2), C2–N1 1.455(2), C2–N2 1.446(2), C1–N1 1.432(2), C3–N2 1.432(2), C1–N5 1.470(2), C3–N10 1.475(2), C4–N12 1.307(2), C4–N13 1.335(2), C5–N6 1.316(2), C5–N8 1.338(2), C4–N14 1.455(2), C5–N9 1.448(2), N3–O1 1.222(2), N3–O2 1.225(2), N4–O3 1.226(2), N4–O4 1.215(2), N9–O7 1.217(2), N9–O8 1.218(2), N14–O5 1.213(2), N14–O6 1.214(2).

Während sich Molekülstrukturen von **2** und **3** durch  $C_2$ -Symmetrie beschreiben lassen, verliert **4** aufgrund der sperrigen 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten diese Symmetrie. Die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktion werden mit  $1.382(2) \text{ Å}$  gefunden und sind verglichen mit den Bindungslängen im Tetrazolring ( $1.318(2)$ – $1.328(2) \text{ Å}$ ) deutlich verlängert. Verglichen hierzu sind die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion im 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten mit  $1.448(2) \text{ Å}$  bzw.  $1.455(2) \text{ Å}$  deutlich länger, was durch den induktiven Effekt des Tetrazolrings und der dadurch verursachten geringeren Konjugation erklärt werden kann. Die Struktur der Aminstickstoffe ist mit einer Bindungswinkelsumme von  $357.6^\circ$  bzw.  $356.8^\circ$  annähernd planar, wobei die Aminobiegewinkel mit  $15.9^\circ$  bzw.  $18.4^\circ$  bestimmt wurden. Für die C–N-Bindungslängen zum 5-Nitrotetrazolyl Substituenten werden mit  $1.470(2) \text{ Å}$  bzw.  $1.475(2) \text{ Å}$  analog zu **3** die größten Bindungslängen gefunden. Die C–N-Bindungslängen zur inneren Methylenfunktion sind mit  $1.455(2) \text{ Å}$  bzw.  $1.446(2) \text{ Å}$  im Vergleich zu den C–N-Bindungslängen zur äußeren Methylenfunktion mit  $1.432(2) \text{ Å}$  deutlich verlängert. Der durch die Nitrogruppen der Nitramine beschriebene Ebenenwinkel

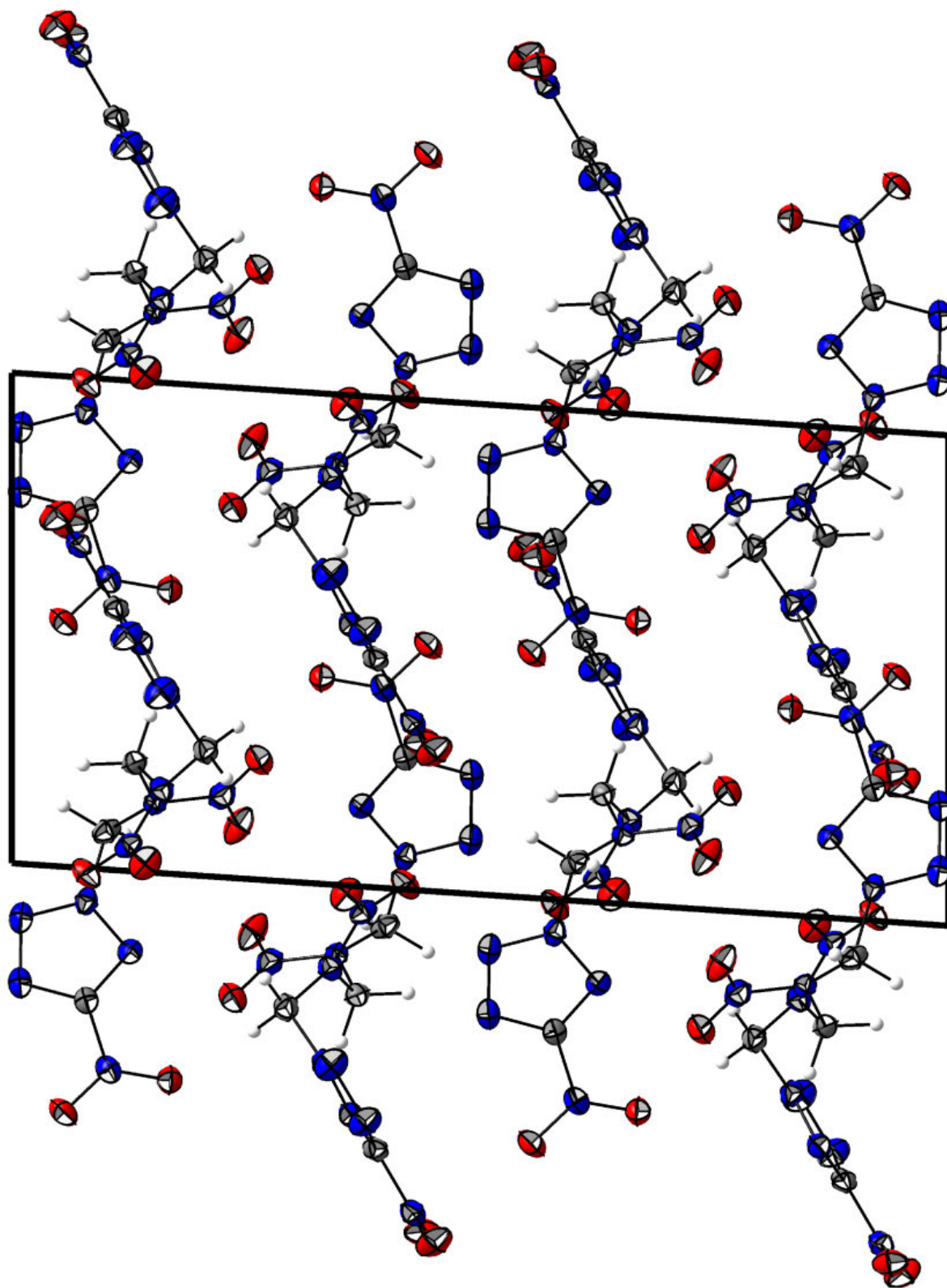
beträgt  $64.0^\circ$  und ist im Vergleich zu **2** ( $55.4^\circ$ ) bzw. **3** ( $61.6^\circ$ ) vergrößert. Die Abweichung der Nitrogruppen des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten aus der Tetrazolebene beträgt  $3.3^\circ$  bzw.  $6.4^\circ$  und ist ein Resultat der auftretenden Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4** (siehe Tabelle 4). Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4** sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$
C1-H1b...O3	0.966 Å	2.255 Å	3.196 Å	$164.36^\circ$	-0.465 Å inter
C1-H1a...O6	0.974 Å	2.543 Å	3.503 Å	$168.78^\circ$	-0.177 Å inter
C3-H3a...O2	0.954 Å	2.548 Å	3.168 Å	$122.80^\circ$	-0.172 Å intra
C2-H2a...O8	0.977 Å	2.568 Å	3.163 Å	$119.27^\circ$	-0.152 Å inter
C3-H3a...O7	0.954 Å	2.573 Å	2.920 Å	$101.67^\circ$	-0.147 Å inter
C2-H2a...O7	0.977 Å	2.573 Å	3.532 Å	$166.97^\circ$	-0.147 Å inter
C2-H2a...N12	0.977 Å	2.672 Å	3.185 Å	$113.10^\circ$	-0.078 Å intra
C3-H3b...N6	0.989 Å	2.696 Å	3.260 Å	$116.51^\circ$	-0.054 Å inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{N-O}) < 3.07 \text{ Å}^{[24]}$				N14-O8	2.720 Å inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{C-O}) < 3.22 \text{ Å}^{[24]}$				C5-O6	2.972 Å inter
				C4-O2	3.006 Å inter
				C5-O5	3.019 Å inter

Aufgrund der erhöhten Azidität der Methylenprotonen treten nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrogruppen der Nitraminfunktion, sowie zum 5-Nitrotetrazol-Substituenten auf, wobei C1-H1b...O3 aufgrund der Linearität und eines Kontaktabstandes von 2.255 Å hervorzuheben ist. Zusätzlich bewirken intramolekulare Kontakte zu negativ geladenen Strukturelementen eine Absättigung der Methylenbrücken. Hierzu sind die Wechselwirkung der Methylenfunktion mit der Nitrogruppe des Nitramins (C3-H3a...O2), sowie mit dem elektronenreichen Tetrazolyl-Substituenten (C2-H2a...N12) hervorzuheben.

Charakteristisch für den Aufbau der Kristallstruktur sind die dipolaren N-O-Wechselwirkungen zwischen den Nitrogruppen der 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten. Der Kontaktabstand für die beschriebene Wechselwirkung beträgt 2.720 Å und unterschreitet so die Summe der VAN DER WAAL Abstände für N-O mit  $3.07 \text{ Å}^{[24]}$  signifikant, wobei der Ebenenwinkel zwischen den Nitrogruppen mit  $83.5^\circ$  bestimmt wurde. Ähnlich hochgerichtet sind diverse weitere dipolare C-O-Wechselwirkungen welche mit dem Kohlenstoffatom des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten ausgebildet werden. Mit Kontaktabständen von 2.972 Å, 3.006 Å und 3.019 Å konnten drei Kontakte identifiziert werden, welche unter der Summe der VAN DER WAALS Radien für Kohlenstoff und Sauerstoff mit  $3.22 \text{ Å}^{[24]}$  liegen.



**Abbildung 9:** Kristallstruktur von **4** entlang mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

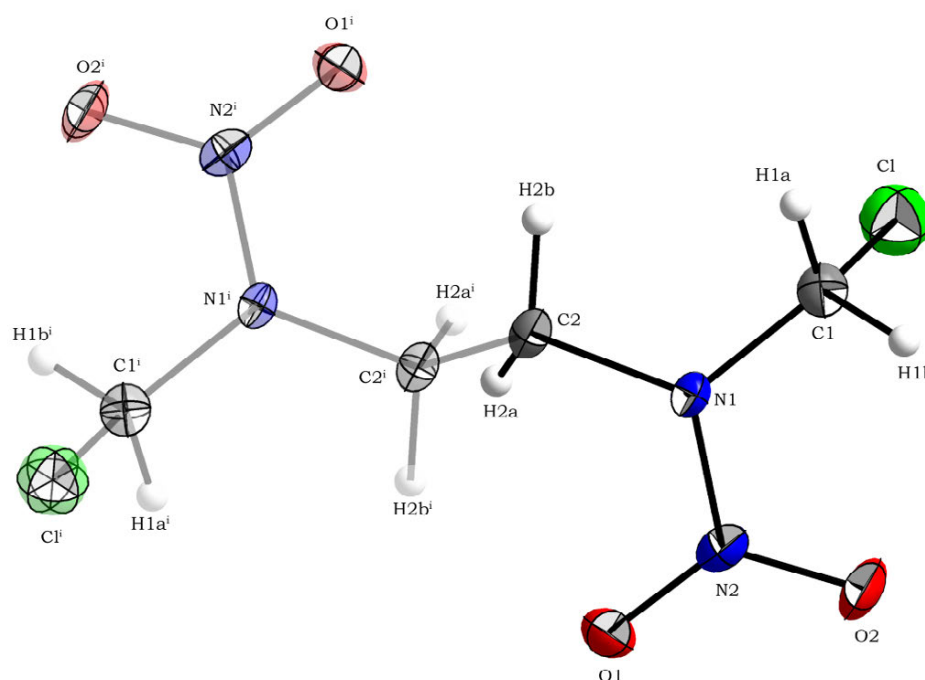
**Tabelle 5:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **2–4**

Verbindung	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>14</sub> O <sub>8</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	233.02	246.18	390.24
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2(1)/n</i>	<i>Fdd2</i>	<i>P2(1)/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.3134(5)	9.635(2)	9.5815(5)
<i>b</i> [Å]	5.7984(3)	30.006(7)	8.0426(4)
<i>c</i> [Å]	16.7183(8)	6.5205(18)	18.2801(10)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	102.143(5)	90	93.836(5)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	882.64(8)	1885.1(8)	1405.52(17)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.754	1.735	1.844
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.726	0.155	0.170
<i>F</i> (000)	472	1008	792
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.17–25.97	4.29–26.00	4.20–25.99
Index area	$-11 \leq h \leq 11$ $-7 \leq k \leq 7$ $-20 \leq l \leq 20$	$-11 \leq h \leq 11$ $-34 \leq k \leq 36$ $-8 \leq l \leq 7$	$-11 \leq h \leq 9$ $-5 \leq k \leq 9$ $-22 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	10701	2307	5316
Unabhängige Reflexe	1732	774	2747
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1226	666	1722
Parameter/ Beschränkungen	124/0	91/1	268/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0549/0.0365	0.0408/0.0340	0.0576/0.0303
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0957/0.0904	0.0825/0.0800	0.0579/0.0537
GooF	0.912	0.988	0.820
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.40 / -0.18	+0.24 / -0.14	+0.18 / -0.22
Messkürzel/CCD	fx258/ –	fx272/ –	fx387/ –

## 2.2.2. HEDM basierend auf Ethylenbisnitramin

### 2.2.2.1 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**)

Durch Umkristallisation aus Chloroform konnten für **6**) geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.756 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 10 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 11 wiedergegeben.



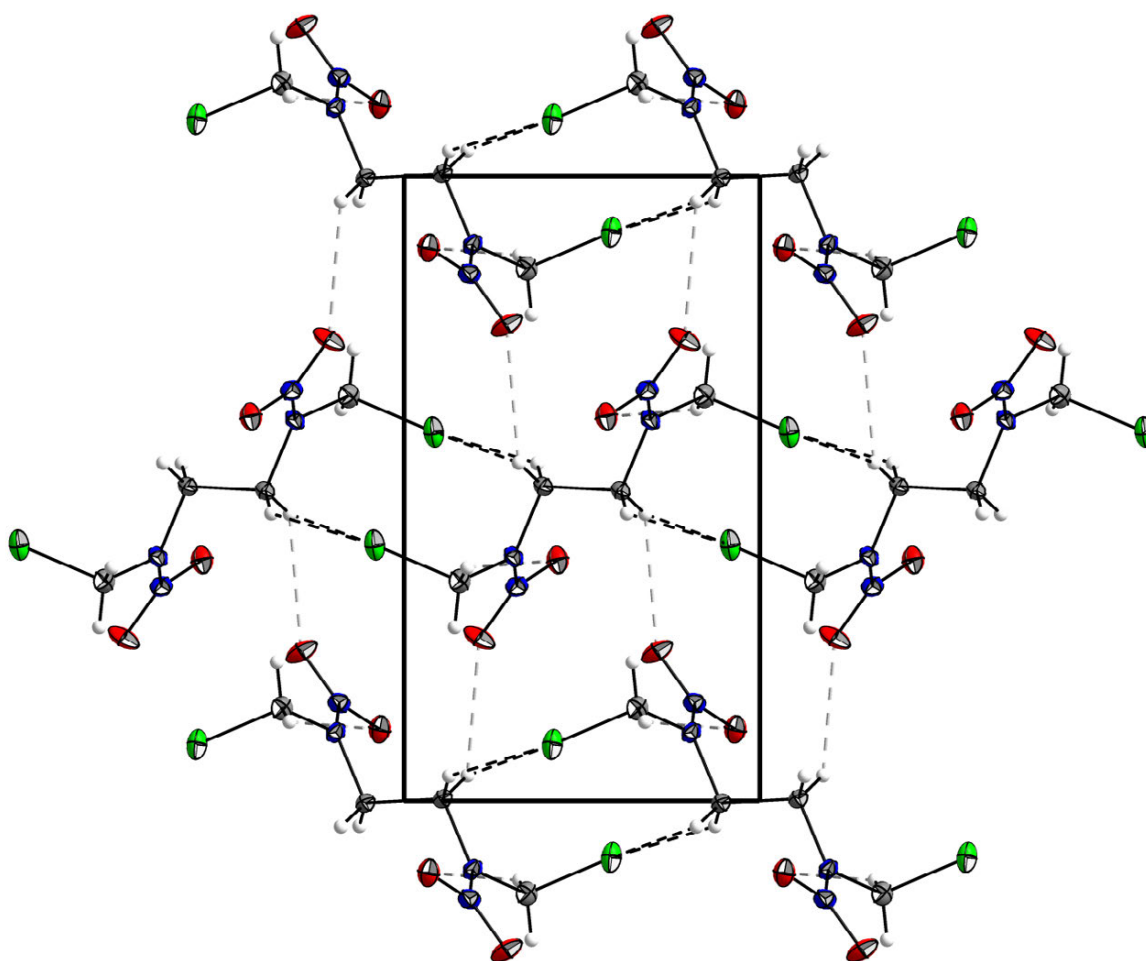
**Abbildung 10:** Molekülstruktur von 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben; Symmetrie Operation [i]  $[-x, -y, -z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{\AA}$ : C1–Cl 1.809(3), N1–N2 1.374(3), C1–N1 1.418(3), C2–N1 1.467(3), N2–O1 1.225(3), N2–O2 1.227(2).

Während die Molekülstruktur für 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**) annähernd durch  $C_2$ -Symmetrie beschrieben werden kann, ist 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) inversionssymmetrisch, wodurch die Chlorido-Substituenten in unterschiedliche Raumrichtungen zeigen. Die C–Cl-Bindungslängen betragen  $1.809(3) \text{ \AA}$  und sind verglichen mit ähnlichen Systemen ( $\text{RCH}_2\text{--Cl}$ :  $1.790 \text{ \AA}$ <sup>[25]</sup>) deutlich verlängert. Die N–N-Bindungslänge zeigt mit  $1.374(3) \text{ \AA}$  die für Nitramine typischen Mehrfachbindungsanteile, welche durch die konjugative Beteiligung des freien Elektronenpaares zur Nitrogruppe verursacht werden. Die Bindungswinkelsumme um N1 beträgt  $354.8^\circ$ , während der Aminobiegewinkel mit  $23.2^\circ$  gefunden wird. Die Anordnung im Kristall lässt sich als bandartige Struktur beschreiben, wobei innerhalb eines Bandes nichtklassische Wechselwirkungen des Typs  $\text{C–H}\cdots\text{Cl}$  auftreten. Zwischen den Bändern existieren lediglich schwache, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Form  $\text{C–H}\cdots\text{O}$ , welche in Abbildung 11 grau gebrochen

dargestellt sind. Sämtliche identifizierte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **6**

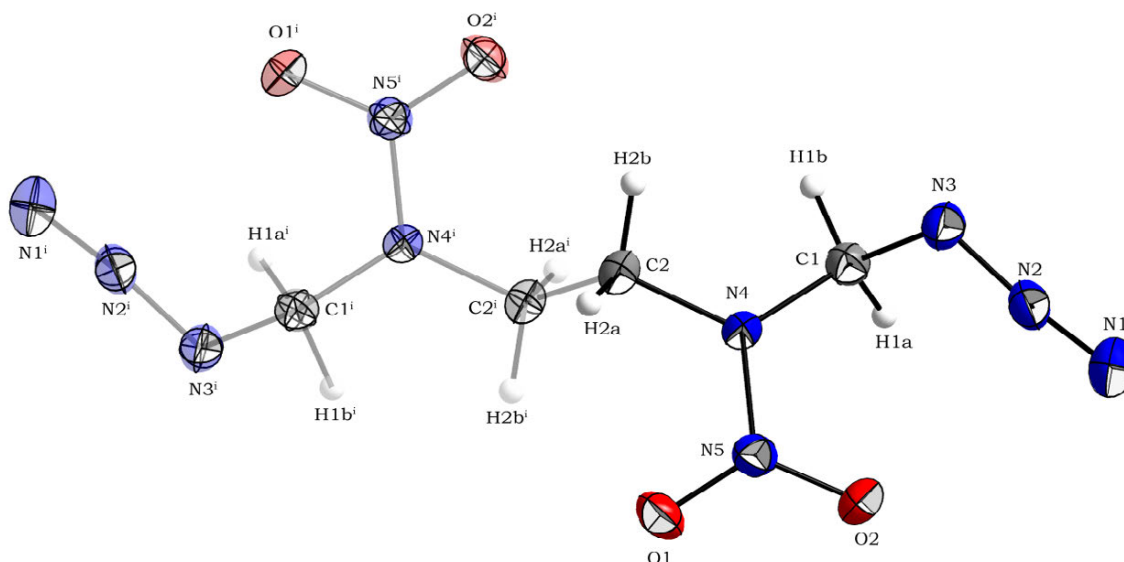
D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C2-H2a...Cl	0.918 Å	2.831 Å	3.598 Å	141.87°	-0.119 Å inter
C2-H2b...Cl	0.962 Å	2.912 Å	3.845 Å	163.97°	-0.038 Å inter
C2-H2b...O2	0.962 Å	2.635 Å	3.200 Å	117.90°	-0.085 Å inter
C1-H1a...O1	0.868 Å	2.692 Å	3.456 Å	147.52°	-0.028 Å Inter



**Abbildung 11:** Kristallstruktur von **6** inklusive der intermolekularen Kontakte mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Bandes sind schwarz gebrochen dargestellt, Wechselwirkungen zwischen den Bändern sind grau gebrochen dargestellt.

### 2.2.2.2 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (7)

Für eine röntgenographische Untersuchung von 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (**7**) konnten geeignete Einkristalle durch Umkristallisation aus heißem Benzol gewonnen werden. 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (**7**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.627 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 12 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 13 wiedergegeben.



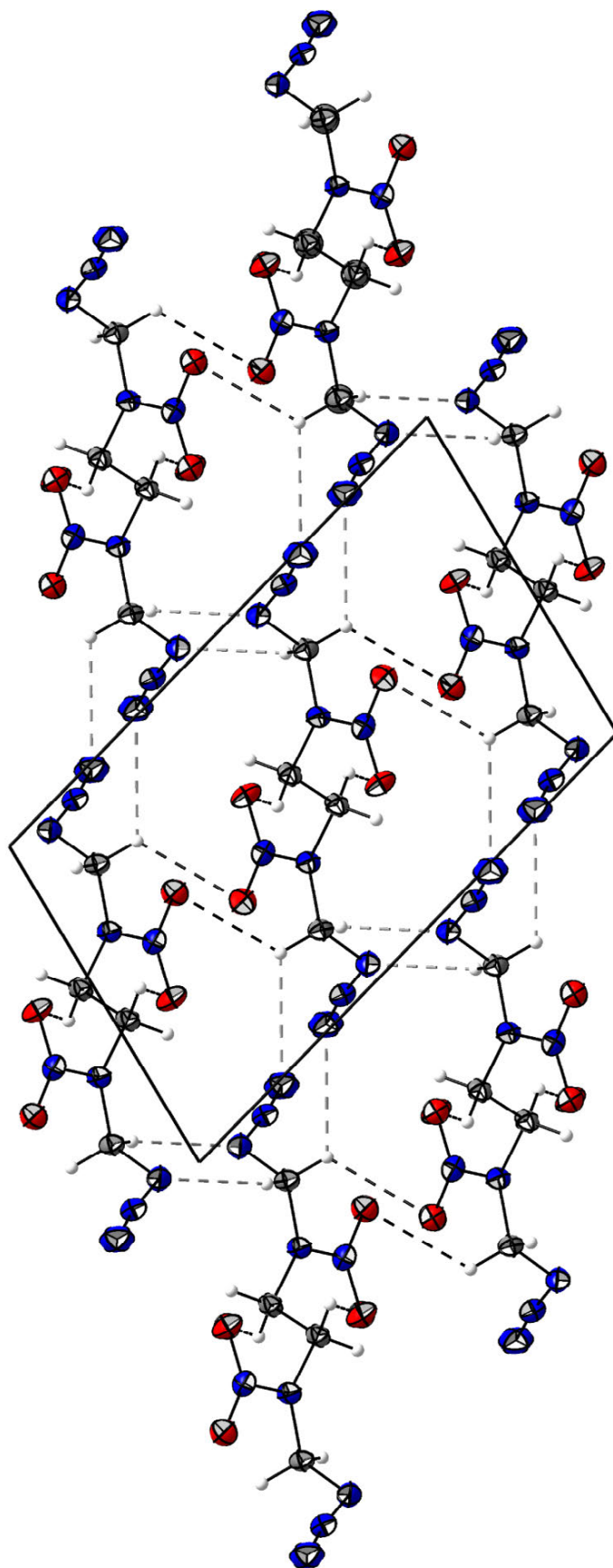
**Abbildung 12:** Molekülstruktur von 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (**7**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben; Symmetrie Operation [i]  $[1-x, 1-y, 1-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N2-N3 1.245(2), N1-N2 1.126(2), N4-N5 1.349(2), C2-N4 1.459(2), C1-N3 1.472(2), C1-N4 1.453(2), N5-O1 1.235(2), N5-O2 1.232(2).

Die Molekülstruktur von **7** zeigt analog zu **6** Inversionssymmetrie, wodurch die Azido-Substituenten in unterschiedliche Raumrichtungen zeigen. Die N-N-Bindungslängen der Nitraminfunktion sind mit  $1.349(2) \text{ Å}$  signifikant verkürzt und verdeutlichen die Konjugation des freien Elektronenpaares zur Nitrofunktion. Die Summe der Bindungswinkel um die Aminfunktion beträgt  $359.8^\circ$  und entspricht im Rahmen der Messgenauigkeiten einer ideal planaren Umgebung, wobei der Aminobiegewinkel mit  $5.1^\circ$  bestimmt wurde. Für den Azid-Substituenten werden N-N-Bindungslängen von  $1.235(2) \text{ Å}$  bzw.  $1.126(2) \text{ Å}$  gefunden, sowie ein  $\angle(\text{NNN})$ -Bindungswinkel von  $172.8^\circ$ , was mit der zuvor präsentierten Molekülstruktur von **3** übereinstimmt.

**Tabelle 7:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **7**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle\text{DHA}$	$\Delta d(\Sigma\text{vdW Radien})$
C2-H2a...O1	0.980 Å	2.555 Å	3.311 Å	$133.97^\circ$	$-0.165 \text{ Å}$ inter
C1-H1b...N3	0.979 Å	2.627 Å	3.495 Å	$147.97^\circ$	$-0.123 \text{ Å}$ inter
C1-H1a...O2	0.942 Å	2.663 Å	3.222 Å	$118.62^\circ$	$-0.057 \text{ Å}$ inter
C1-H1a...N1	0.942 Å	2.712 Å	3.279 Å	$119.44^\circ$	$-0.038 \text{ Å}$ inter





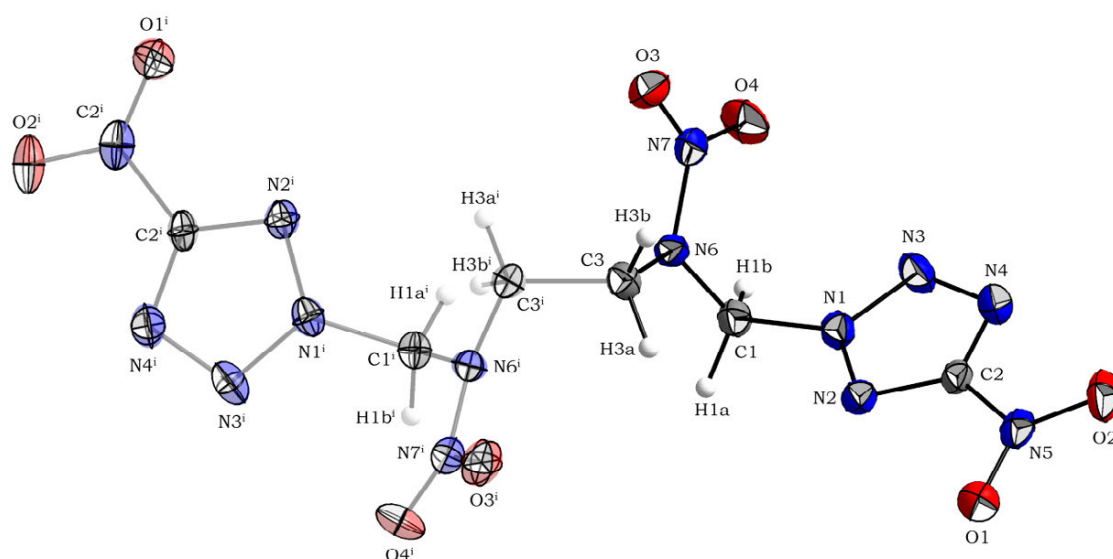
**Abbildung 13:** Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Schicht sind schwarz gebrochen dargestellt, Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind grau gebrochen dargestellt.



Die C–N-Bindungslänge zur Azidfunktion ist mit 1.472(2) Å gegenüber der inneren C–N-Bindungslängen mit 1.460(2) Å deutlich verlängert. Die Anordnung in der Kristallstruktur lässt sich als schichtartig beschreiben, wobei innerhalb einer Schicht aufgrund der erhöhten Acidität der Methylenbrücken nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Art C–H $\cdots$ O auftreten (schwarz gebrochene Bindungsstriche, siehe Abbildung 13). Zwischen den Schichten existieren lediglich schwache Interaktionen des Typs C–H $\cdots$ N, welche als grau gebrochene Bindungsstriche illustriert sind. Die für das homologe 1,5-Diazido-2,4-dinitrazapentan (**3**) gefundenen intramolekularen N–O-Kontakte zwischen mittlerem Azid-Stickstoff und Sauerstoff der Nitrofunktion sind für **7** nicht zu beobachten. Der Kontaktabstand hierfür ist mit 3.05 Å in der Größenordnung der Summe der VAN DER WAALS Radien für Stickstoff und Sauerstoff mit 3.07 Å<sup>[24]</sup>.

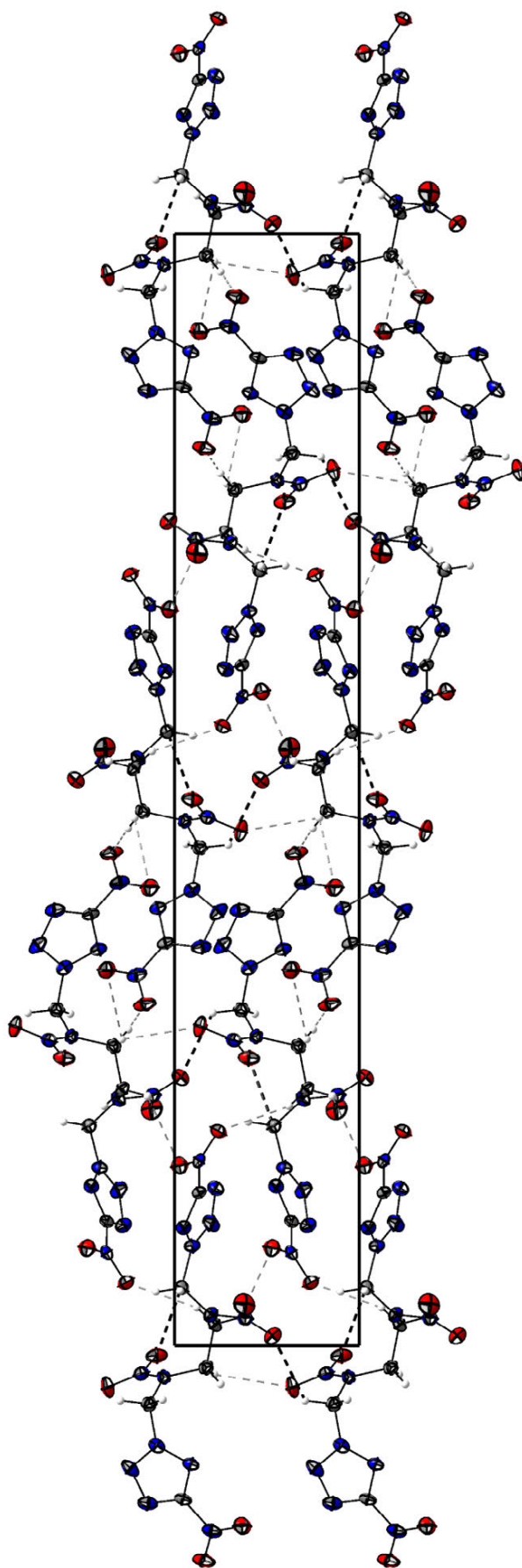
### 2.2.2.3 1,6-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**)

Geeignete Einkristalle für eine entsprechende Röntgenstrukturanalyse von 1,6-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**) konnten durch Kristallisation aus Nitromethan gewonnen werden. 1,6-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**) zeigt tetragonale Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P4(3)2(1)2$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.847 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 14 dargestellt, die Kristallstruktur findet sich in Abbildung 15 wieder.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von 1,6-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben; Symmetrie Operation [i] [1+y, -1+x, -z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N6–N7 1.390(2), N1–N2 1.335(2), N1–N3 1.337(2), N3–N4 1.331(2), C1–N6 1.429(3), C3–N6 1.465(3), C1–N1 1.479(3), C2–N2 1.318(2), C2–N4 1.327(3), C2–N5 1.443(2), N7–O3 1.222(2), N7–O4 1.224(2), N5–O1 1.223(2), N5–O2 1.222(2).

Entgegen der bisher präsentierten Verbindung auf Basis von Ethylenbisnitramin zeigt die Molekülstruktur von 1,6-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**) keine Inversionssymmetrie sondern besitzt eine  $C_2$ -Achse orthogonal zur C3–C3<sup>i</sup>-Achse.



**Abbildung 15:** Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Methylenbrücken sind schwarz gebrochen dargestellt, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Ethylenbrücken sind grau gebrochen dargestellt.

Die N–N-Bindungslänge für die Nitraminfunktion ist mit 1.390(2) Å verglichen zu den N–N-Bindungslängen im Tetrazolring mit 1.331(2)–1.337(2) Å deutlich verlängert. Für die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten wurde die Bindungslänge mit 1.443(2) Å deutlich länger bestimmt, was durch den induktiven Effekt des Tetrazolrings und der dadurch geringeren Konjugation zur Nitrofunktion begründet ist. Die Struktur des Aminstickstoffs der Nitraminfunktion weicht mit einer Bindungswinkelsumme von 354.6° von der idealen Planarität ab, was sich ebenso in einem Aminobiegewinkel von 24.0° widerspiegelt. Die C–N-Bindungslänge zum 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten beträgt 1.479(3) Å und ist verglichen gegenüber der inneren C–N-Bindungslängen mit 1.465(2) Å deutlich verlängert. Der durch die Nitrogruppen der Nitramine eingeschlossene Ebenenwinkel beträgt 60.5(1)°, während die sterisch anspruchsvollen 5-Nitrotetrazol-Substituenten einen Ebenenwinkel von 55.7(1)° zueinander bilden. Die Verdrehung der Nitrogruppe N5O1O2 aus der Tetrazolebene beträgt 4.9(1)° und ist ein Resultat der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen, sowie der dipolaren C–O Wechselwirkungen, welche in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

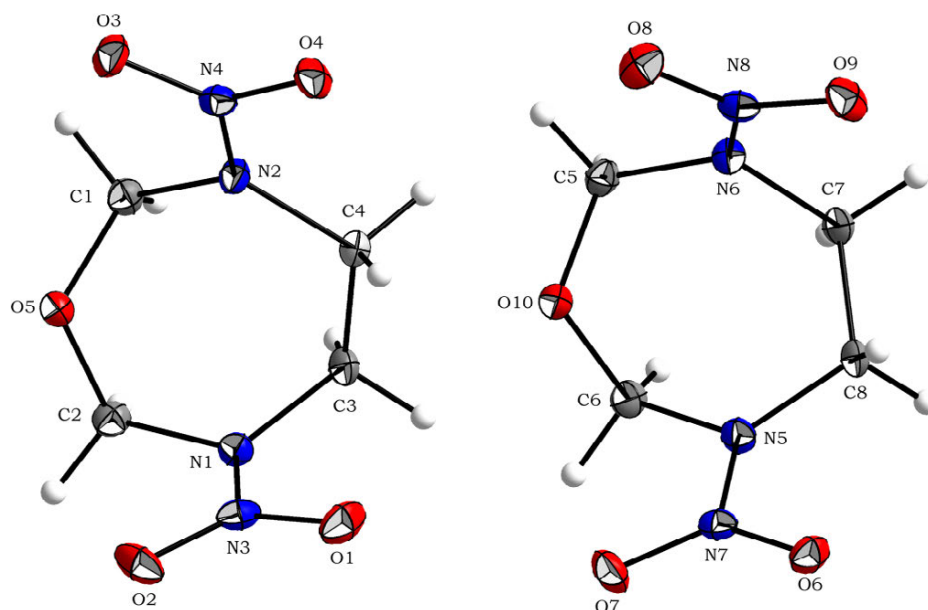
**Tabelle 8:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **8**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1–H1b⋯O3	0.980 Å	2.564 Å	3.192 Å	121.85°	–0.156 Å inter
C3–H3a⋯O2	0.959 Å	2.588 Å	3.462 Å	151.67°	–0.132 Å inter
C3–H3b⋯O1	0.925 Å	2.631 Å	3.226 Å	122.63°	–0.089 Å inter
C3–H3b⋯O4	0.925 Å	2.672 Å	3.144 Å	112.44°	–0.048 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[24]</sup>				C2–O1	3.134 Å inter

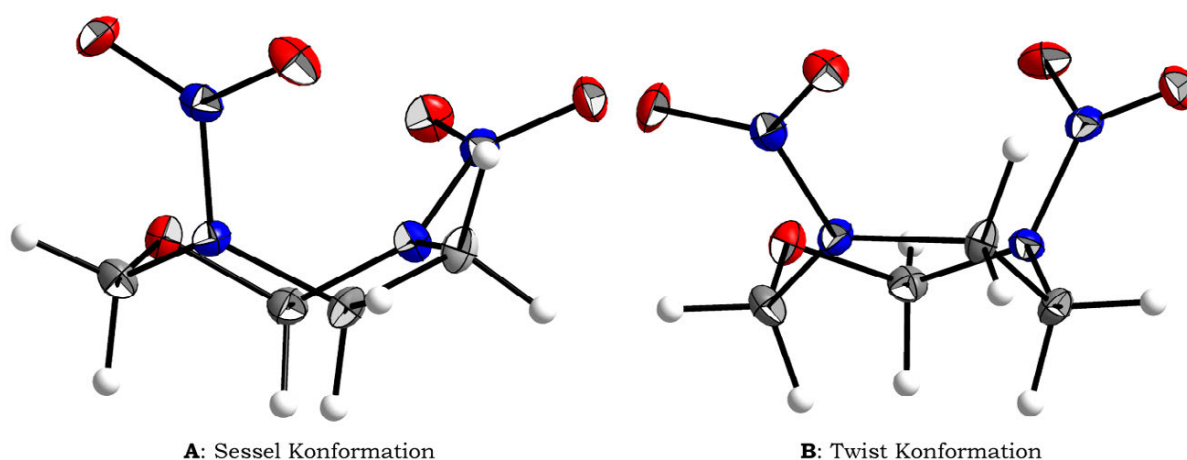
Aufgrund der erhöhten Acidität der Methylen und Ethylenbrücken treten intermolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H⋯O auf, welche sowohl mit den Sauerstoffatomen des Nitramins, als auch des 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten assoziiert sind. Die für 1,5-Bis(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**) beschriebenen intramolekularen Wechselwirkungen sind für **8** nicht zu beobachten.

#### 2.2.2.4 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**)

Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung von 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) konnten durch Umkristallisation aus Chloroform gewonnen werden. 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*2(1)/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.755 g cm<sup>–3</sup> bei 173(2) K. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei Molekülen unterschiedlicher Konformation zusammen und ist in Abbildung 16 dargestellt (links: Sessel-Konformation, rechts: Twist-Konformation). Die auftretenden Konformere des siebengliedrigen Ringsystems sind in Abbildung 17 verdeutlicht und die Kristallstruktur in Abbildung 18 wiedergegeben.



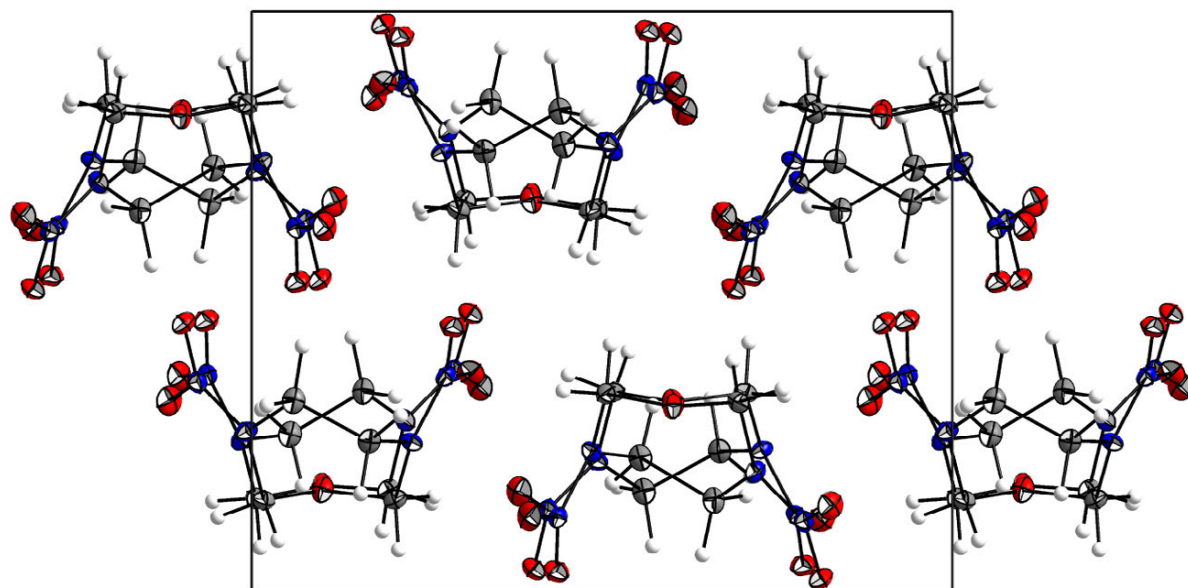
**Abbildung 16:** Molekülstrukturen von 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**), links: Sessel-Konformation, rechts: Twist-Konformation. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N3 1.380(2), N2–N4 1.359(2), N5–N7 1.372(2), N6–N8 1.366(2), C1–N2 1.452(2), C5–N6 1.451(2), C2–N1 1.444(2), C6–N5 1.448(2), C4–N2 1.473(2), C7–N6 1.462(2), C3–N1 1.462(2), C8–N5 1.473(2), C1–O5 1.413(2), C5–O10 1.417(2), C2–O5 1.413(2), C6–O10 1.414(2), N3–O1 1.229(2), N3–O2 1.225(2), N4–O3 1.238(2), N4–O4 1.234(2), N7–O6 1.226(2), N7–O7 1.235(2), N8–O8 1.233(2), N8–O9 1.229(2), C3–C4 1.522(2), C7–C8 1.524(2).



**Abbildung 17:** Konformere des 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**).

Die N–N-Bindungslängen des Nitramins betragen für **A** 1.380(2) Å bzw. 1.359(2) Å, während für **B** die N–N-Bindungslängen mit 1.372(2) Å bzw. 1.366(2) Å gefunden werden. Die Struktur der Aminstickstoffe wird für **A** mit Bindungswinkelsummen von 359.0° bzw. 353.7° beschrieben, während für **B** Bindungswinkelsummen von 356.5° bzw. 356.9° gefunden werden. Die Aminobiegewinkel für **A** werden mit 10.6° bzw. 25.3° gefunden, während sie für **B** 18.6° bzw. 18.8° betragen. Der von den Nitrogruppen eingeschlossene Ebenenwinkel ist für beiden Konformere mit 72.7(1)° bzw. 72.6(1)° im Rahmen der experimentellen

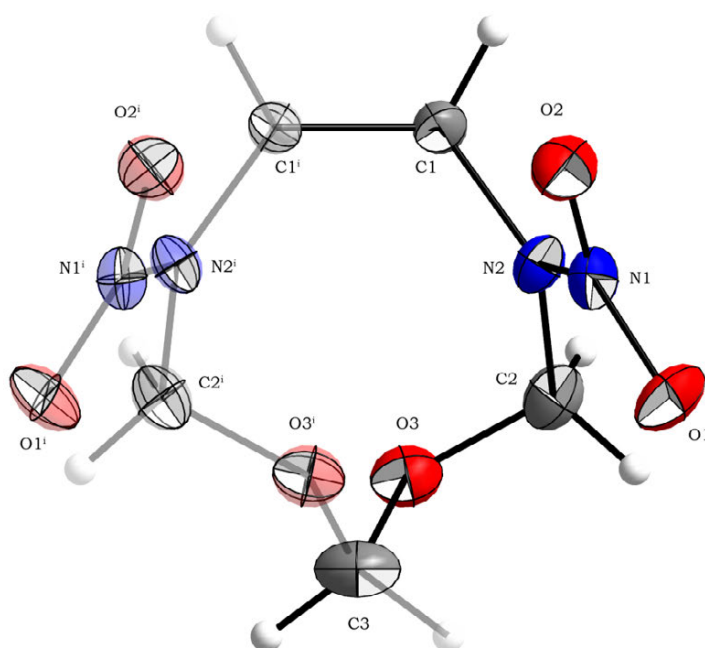
Standardabweichung identisch. Eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen entfällt, da bei der Strukturverfeinerung ihre Position berechnet wurde.



**Abbildung 18:** Kristallstruktur von 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

#### 2.2.2.5 5,8-Dinitro-1,3,5,8-dioxadiazonan (**10**)

Aus einer Lösung von Acetonnitril und Diethylether konnten durch langsames Einengen bei 4 °C Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden.

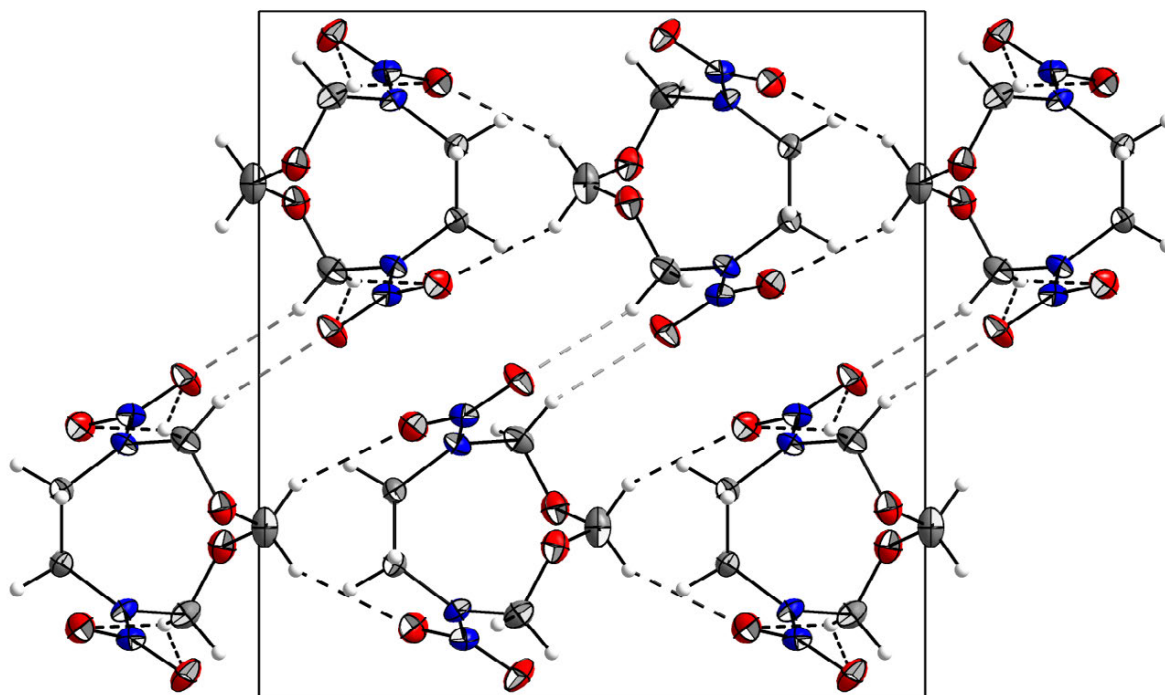


**Abbildung 19:** Molekülstruktur von 5,8-Dinitro-1,3,5,8-dioxadiazonan (**10**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben; Symmetrie Operation [i]  $[-x, y, 1.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N2 1.349(2), C1–N2 1.455(2), C2–N2 1.451(2), C2–O3 1.418(2), C3–O3 1.415(2), N1–O1 1.232(1), N1–O2 1.240(2).

5,8-Dinitro-1,3,5,8-dioxadiazonan (**10**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.654 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **10** ist in Abbildung 19 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 20 wiedergegeben. Die Molekülstruktur von **10** zeigt  $C_2$ -Symmetrie, wobei die Nitrogruppen in unterschiedliche Raumrichtungen zeigen. Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wurde mit  $1.349(2) \text{ Å}$  bestimmt, wobei die Struktur um den Aminstickstoff mit einer Bindungswinkelsumme von  $358.8^\circ$  und einem Aminobiegewinkel von  $10.9^\circ$  annähernd planar ist. Die Anordnung von **10** im Kristallverbund ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $\text{C–H}\cdots\text{O}$  zu den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion geprägt. Im schichtartigen Aufbau der Kristallstruktur wirkt der Kontakt  $\text{C2–H2a}\cdots\text{O1}$  (grau gebrochene Bindungsstriche in Abbildung 20) als Vermittler zwischen den Molekülschichten. Sämtliche Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **10** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **10**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle\text{DHA}$	$\Delta d(\Sigma\text{vdW Radien})$
C3–H3 $\cdots$ O2	1.015 Å	2.480 Å	3.416 Å	$153.11^\circ$	$-0.240 \text{ Å}$ inter
C2–H2b $\cdots$ O2	0.987 Å	2.504 Å	3.504 Å	$162.60^\circ$	$-0.216 \text{ Å}$ inter
C2–H2a $\cdots$ O1	0.983 Å	2.560 Å	3.369 Å	$139.59^\circ$	$-0.160 \text{ Å}$ inter
C2–H2b $\cdots$ O1	0.987 Å	2.680 Å	3.553 Å	$147.62^\circ$	$-0.040 \text{ Å}$ inter
C1–H1b $\cdots$ O2	0.963 Å	2.497 Å	3.007 Å	$112.99^\circ$	$-0.223 \text{ Å}$ intra

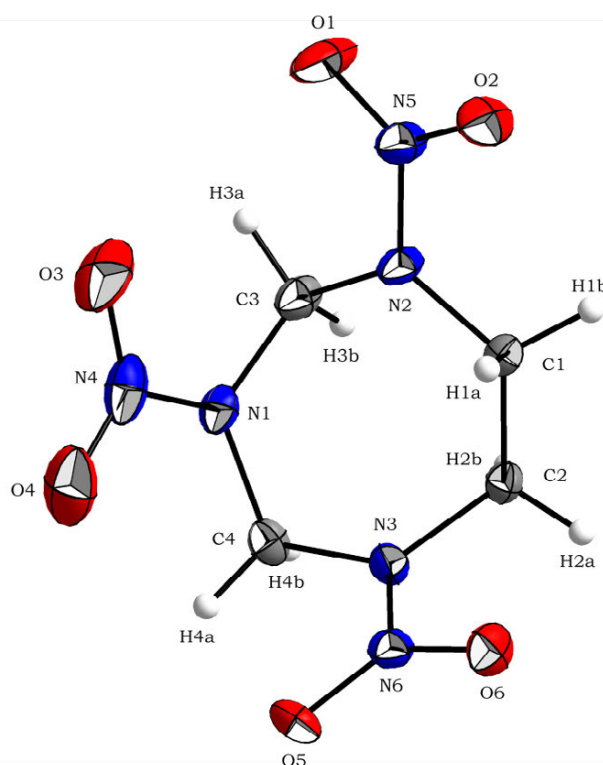


**Abbildung 20:** Kristallstruktur von 5,8-Dinitro-1,3,5,8-dioxadiazonan (**10**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Ebenenschicht sind schwarz gebrochen, zwischen den Schichten grau gebrochen dargestellt.



### 2.2.2.6 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**)

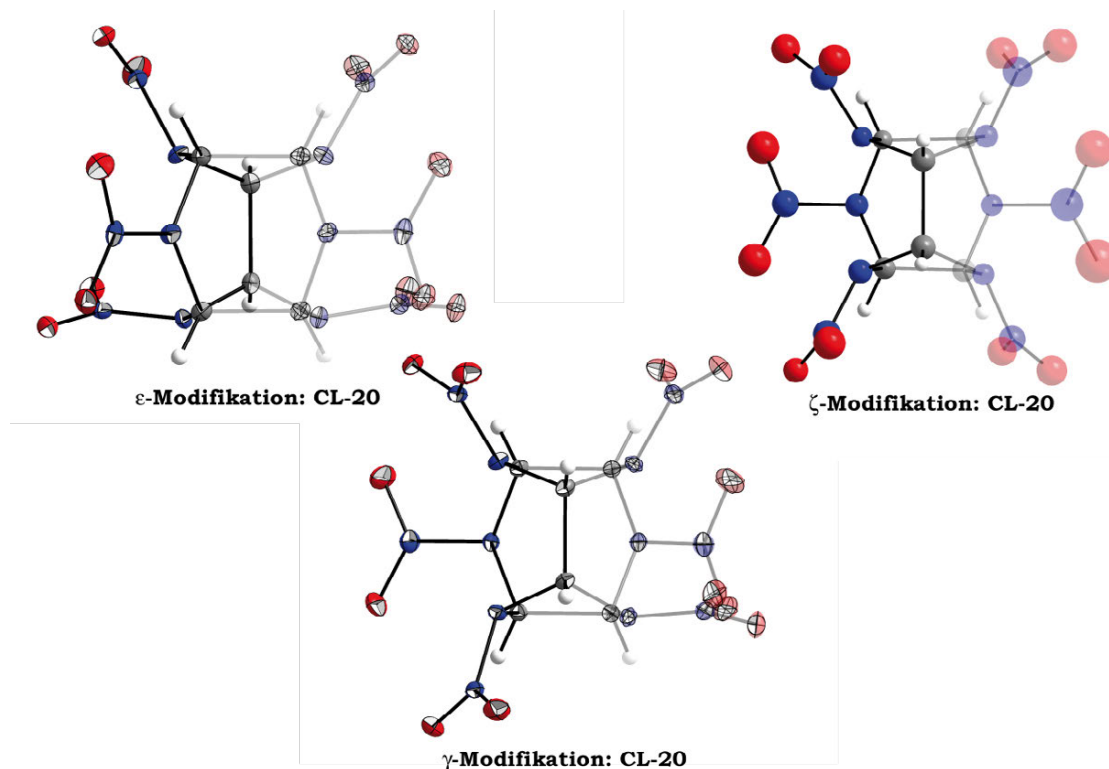
Für eine röntgenographische Charakterisierung von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) konnten geeignete Kristalle durch Diffusionskristallisation mittels Aceton/ Dichlormethan gewonnen werden. 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.805 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **11** ist in Abbildung 21 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 25 wiedergegeben.



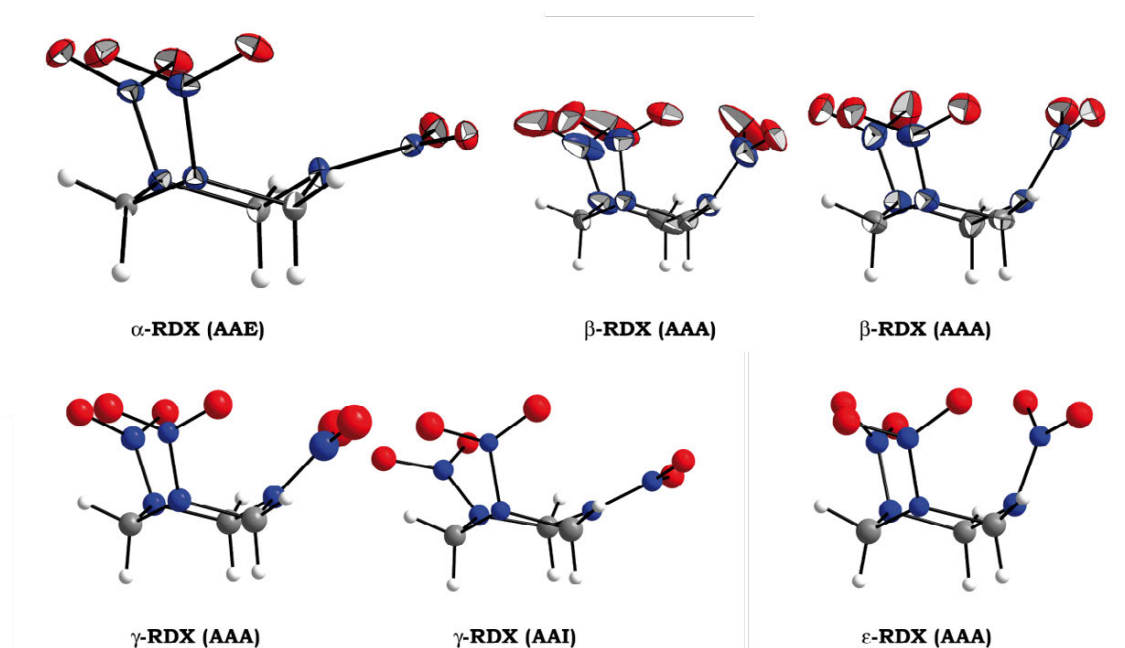
**Abbildung 21:** Molekülstruktur von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N4 1.387(2), N2–N5 1.360(2), N3–N6 1.353(2), C3–N1 1.443(2), C4–N1 1.457(2), C3–N2 1.468(2), C4–N3 1.456(2), C2–N3 1.455(2), C1–N2 1.468(2), C1–C2 1.510(2), N4–O3 1.223(2), N4–O4 1.214(2), N5–O1 1.231(2), N5–O2 1.237(2), N6–O5 1.233(2), N6–O6 1.231(2).

Die strukturelle Charakterisierung von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) ist von zentraler Bedeutung für ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Polymorphen von 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) bzw. Cyclotrimethylen-trinitramin (RDX). Der Isowurtzitankäfig von CL-20 kann als Dimeres von **11** betrachtet werden, indem die Ethylenbrücke über eine gemeinsame Kante und die Methylenbrücken über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind. Die Orientierung der Nitrogruppen ist für die Kristalldichte in CL-20 ausschlaggebend und Bestandteil detaillierter kristallographischer Untersuchungen<sup>[26]</sup>. Die Interaktionen zwischen den Nitrogruppen über N–O-dipolare Wechselwirkungen, sowie über mögliche nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind die treibende Kraft bei der Suche nach neuen polymorphen Formen zyklischer Nitramine<sup>[27]</sup>. Die relativen Energien zwischen den konformationellen Anordnungen und den möglichen Orientierungen der Nitrogruppen wurden auf theoretischer Basis für RDX, als

Homologes zu **11** von MOLT und BARTLETT bestimmt<sup>[28]</sup>. Der Aufklärung der Molekülstruktur von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie einen fundamentalen Schritt für ein tiefergehendes Verständnis der unterschiedlichen Polymorphen und ihrer Wechselwirkungen untereinander für die heutigen wichtigsten zyklischen Nitramine aufzeigt.



**Abbildung 22:** Darstellung der Molekülstrukturen von CL-20, als formales Dimeres von **11**, Daten aus CCDC Datenbank,  $\gamma$ -Modifikation: CCDC 251401,  $\epsilon$ -Modifikation: CCDC 251406,  $\zeta$ -Modifikation: CCDC 765864.



**Abbildung 23:** Darstellung der Molekülstrukturen von RDX als niedrigeres Homologes von **11**. Daten aus CCDC Datenbank,  $\alpha$ -Modifikation: CCDC 700458,  $\beta$ -Modifikation: CCDC 705290,  $\gamma$ -Modifikation: CCDC 663455,  $\epsilon$ -Modifikation: CCDC 769778.

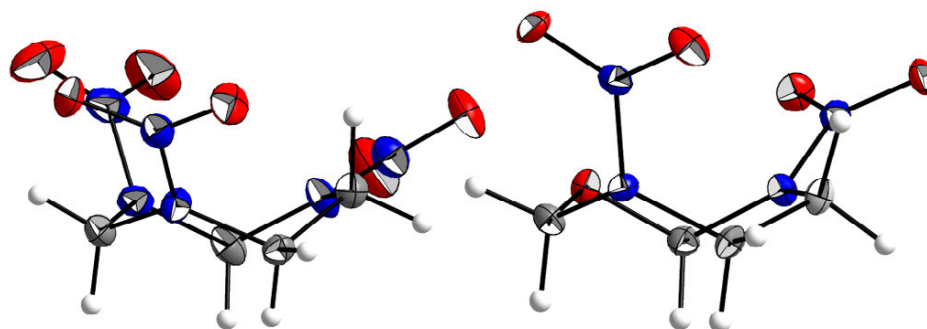


Um die Konformation der Nitraminfunktion in RDX zu beschreiben sind für sechsgliedrige Ringsysteme die Begriffe A (axial), E (equatorial) oder I (intermediär) gängig. Die für RDX bekannten Polymorphen sind in Abbildung 23 dargestellt, für CL-20 wurden die Polymorphen in Abbildung 22 abgebildet. Um die Struktur der Nitramine allgemein zu charakterisieren kann nach MILLAR et al. der Winkel  $\delta$  (Aminobiege­winkel) herangezogen werden, welcher sich als Winkel zwischen der Ebene des C–N–C-Rings und der entsprechenden N–N-Bindung definiert<sup>[27a]</sup>. In Tabelle 11 sind die  $\delta$ -Werte für sämtliche Nitraminfunktionen von RDX, CL-20 sowie für **11** zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Aminobiege­winkel  $\delta$  von RDX, CL20 sowie **11** und **9**

Verbindung	$\delta$ -Winkel					
$\alpha$ -RDX	33.9°	35.8°	22.7°			
$\beta$ -RDX (1)	32.4°	39.3°	28.5°			
$\beta$ -RDX (2)	33.4°	30.0°	28.7°			
$\gamma$ -RDX (1)	35.3°	36.4°	9.5°			
$\gamma$ -RDX (2)	17.3°	39.6°	2.4°			
$\varepsilon$ -RDX	47.4°	35.5°	36.4°			
$\gamma$ -CL20	50.3°	37.5°	35.4°	29.0°	14.2°	49.4°
$\varepsilon$ -CL20	40.4°	1.3°	30.9°	40.8°	23.9°	32.7°
$\zeta$ -CL20	41.8°	32.1°	37.3°	49.0°	42.2°	41.6°
<b>11</b>	23.0°	7.5°	0.7°			
<b>9</b>	25.3°	10.6°				

Die Anordnung der Nitraminfunktionen für die siebengliedrige Ringstruktur von **11** lässt sich als AAI in Anlehnung an die für RDX getroffene Nomenklatur umschreiben. Die fehlende Käfigspannung bzw. die Aufweitung der Ringstruktur führen zu einer Planarisierung der Nitraminfunktionen unter Erhalt der sesselartigen Konformation des Zyklus. Durch Substitution der Nitraminfunktion mit Sauerstoff (siehe 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) unter Kapitel 2.2.2.4) kann das nun flexiblere System sowohl durch Planarisierung der Amin-Umgebung, als auch durch Ausbildung einer Twist-ähnlichen Konformation ausweichen.



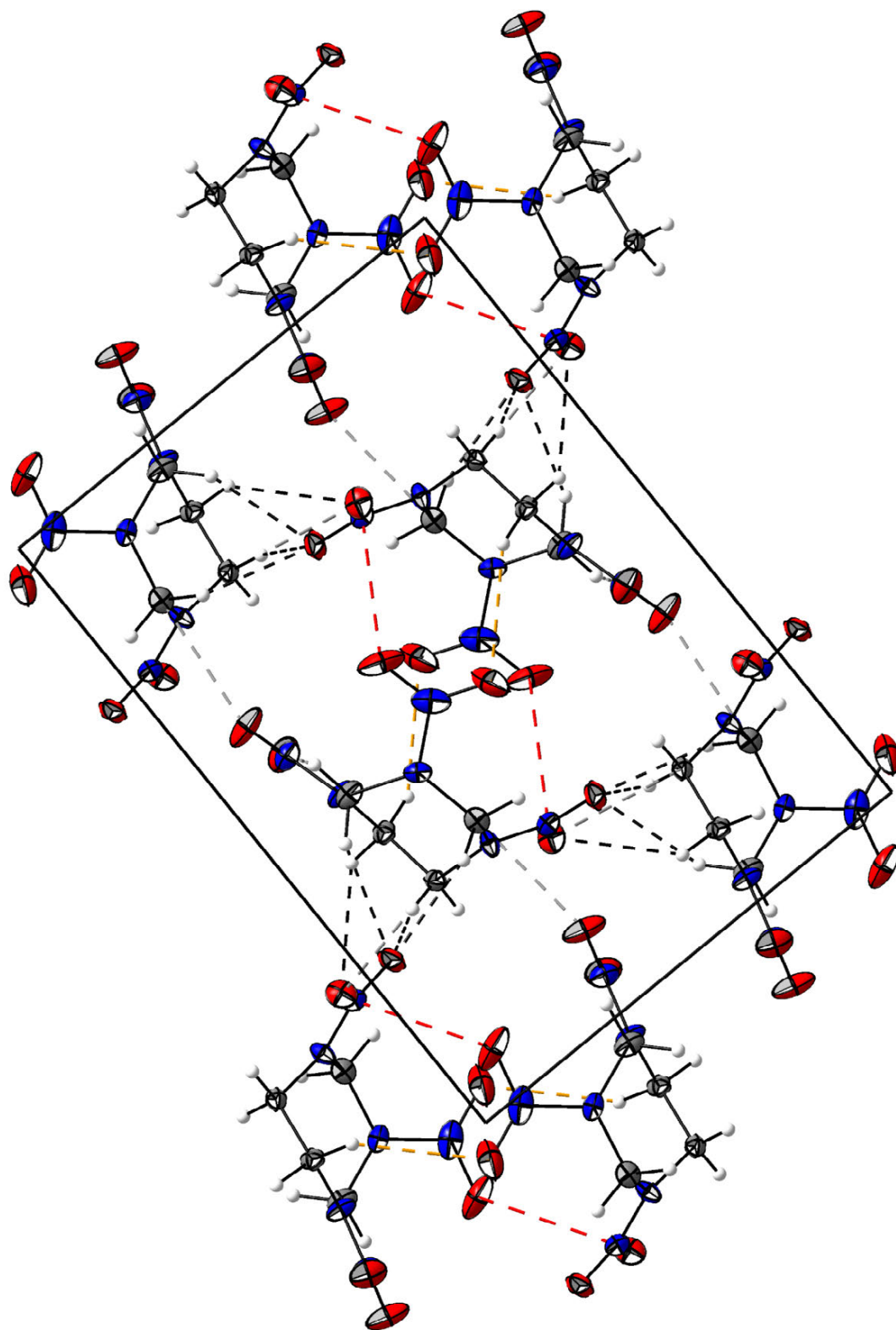
**Abbildung 24:** Vergleich der Molekülstrukturen von **11** (links) und **9** Konformation A (rechts).

Die N–N-Bindungslängen von **11** werden mit 1.387(2) Å, 1.360(2) Å bzw. 1.353(2) Å gefunden und entsprechen den bereits zuvor präsentierten Nitraminen. Analog zu den zuvor diskutierten Aminobiegewinkel betragen die Bindungswinkelsummen der Aminstickstoffe 354.8°, 359.4° und 360.0°. Die C–N-Bindungslängen liegen mit 1.443(2)–1.468(2) Å in einem systemtypischen Bereich und folgen den gleichen Bindungslängentrends wie 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**).

Die Anordnung von **11** im Kristallverbund ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H $\cdots$ O geprägt. Die intermolekular ausgebildeten Kontakte sind bzgl. der Summe der VAN DER WAALS Radien in Tabelle 11 wiedergegeben. Aufgrund der kronenartigen Molekülstruktur und des dadurch bedingten Dipolmomentes existieren diverse Wechselwirkungen zwischen Methylen- und Ethylenprotonen zur Nitrofunktion N6O5O6. Die resultierenden Zik-Zak-Ketten (gebrochen schwarze Bindungsstriche) interagieren untereinander über schwache nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen. Zusätzlich treten dipolare Wechselwirkungen des Typs N–O in Erscheinung (rot gebrochene Bindungsstriche), wobei der Kontaktabstand hierfür mit 2.921 Å deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Radien von 3.07 Å<sup>[24]</sup> liegt. Die identifizierten C–O-Kontakte treten sowohl innerhalb der Zik-Zak-Kette (C2–O6), sowie zwischen den Ketten (C4–O1) auf und sind in Abbildung 25 als gebrochen graue Bindungsstriche dargestellt. Aufgrund der erhöhten Azidität der Methylenbrücken im Vergleich zur Ethylenbrücke werden die intramolekular auftretenden Kontakte lediglich für diese Funktionen in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **11**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$	
C4–H4b $\cdots$ O5	0.972 Å	2.364 Å	3.221 Å	146.85°	–0.356 Å	inter
C2–H2b $\cdots$ O5	0.932 Å	2.475 Å	3.339 Å	154.24°	–0.245 Å	inter
C3–H3b $\cdots$ O5	1.001 Å	2.515 Å	3.447 Å	154.72°	–0.205 Å	inter
C1–H1b $\cdots$ O6	1.015 Å	2.531 Å	3.283 Å	130.59°	–0.189 Å	inter
C3–H3a $\cdots$ O2	0.946 Å	2.645 Å	3.259 Å	123.13°	–0.075 Å	inter
C1–H1a $\cdots$ O4	0.986 Å	2.664 Å	3.419 Å	133.52°	–0.056 Å	inter
C3–H3a $\cdots$ O1	0.946 Å	2.159 Å	2.665 Å	112.25°	–0.561 Å	intra
C4–H4a $\cdots$ O5	0.954 Å	2.239 Å	2.694 Å	108.17°	–0.481 Å	intra
C4–H4a $\cdots$ O4	0.954 Å	2.288 Å	2.662 Å	102.45°	–0.432 Å	intra
C3–H3a $\cdots$ O3	0.946 Å	2.331 Å	2.600 Å	95.62°	–0.389 Å	intra
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{N–O}) < 3.07 \text{ Å}^{[24]}$				N6–O3	2.921 Å	inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{C–O}) < 3.22 \text{ Å}^{[24]}$				C4–O1	3.017 Å	inter
				C2–O6	3.165 Å	inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{O–O}) < 3.04 \text{ Å}^{[24]}$				O1–O6	2.852 Å	inter



**Abbildung 25:** Kristallstruktur von **11** entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. C-H $\cdots$ O innerhalb der Zik-Zak-Kette (schwarz gebrochene Bindungsstriche), C-H $\cdots$ O zwischen den Zik-Zak-Ketten (orange gebrochen), Dipolarer N-O-Kontakt (rot gebrochen), dipolare C-O-Kontakte (grau gebrochene Bindungsstriche).

**Tabelle 12:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung für **6**, **7** und **8**

Verbindung	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>14</sub> O <sub>8</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	247.04	260.20	404.26
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 4(3)2(1)2
<i>a</i> [Å]	5.7999(7)	7.4945(6)	6.2231(2)
<i>b</i> [Å]	11.9019(8)	6.0238(4)	6.2231(2)
<i>c</i> [Å]	7.3473(8)	12.1723(9)	37.535(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	112.857(15)	104.808(8)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	467.36(10)	531.27(7)	1453.59(16)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.756	1.627	1.847
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.691	0.142	0.167
<i>F</i> (000)	252	268	824
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71069	0.71069	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.20–25.99	4.46–26.00	4.25–26.00
Index area	$-3 \leq h \leq 7$ $-14 \leq k \leq 13$ $-9 \leq l \leq 5$	$-9 \leq h \leq 3$ $-6 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 5$ $-42 \leq l \leq 46$
Gemessene Reflexe	1076	1913	10235
Unabhängige Reflexe	743	1040	1432
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	586	778	904
Parameter/ Beschränkungen	80/0	98/0	144/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( $I > 2\sigma$ )	0.0406/0.0297	0.0470/0.0323	0.0659/0.0322
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma$ )	0.0678/0.0658	0.0780/0.0741	0.0416/0.0383
GooF	0.959	0.962	0.748
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.23/ -0.21	+0.16/ -0.23	+0.18/ -0.16
Messkürzel/CCD	fx119/ -	fx128/ -	fx329/ -

**Tabelle 13:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung für **9**, **10** und **11**

Verbindung	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	192.14	222.17	236.16
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2(1)/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2(1)/n</i>
<i>a</i> [Å]	11.4140(10)	5.8140(4)	6.1236(6)
<i>b</i> [Å]	12.4288(7)	12.1770(9)	10.0206(12)
<i>c</i> [Å]	11.1817(9)	12.6018(10)	14.2377(16)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	113.546(8)	90	95.868(10)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1454.2(2)	892.17(11)	869.08(17)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.755	1.654	1.805
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.161	0.151	0.167
<i>F</i> (000)	800	464	488
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71069	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.23–28.81	4.21–26.00	4.29–26.00
Index area	$-15 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 16$ $-14 \leq l \leq 12$	$-7 \leq h \leq 5$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 15$	$-5 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 6$ $-17 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	6203	4155	3831
Unabhängige Reflexe	3270	878	1704
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1854	565	1086
Parameter/ Beschränkungen	235/0	89/0	177/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0694/0.0321	0.0584/0.0292	0.0598/0.0316
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0613/0.0570	0.0525/0.0491	0.0539/0.0501
GooF	0.769	0.808	0.847
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.20/ -0.28	+0.14/ -0.18	+0.21/ -0.22
Messkürzel/CCD	fx118/ -	fx125/ -	fx581/ -

## 2.3 Pulverdiffraktometrie an 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (9)

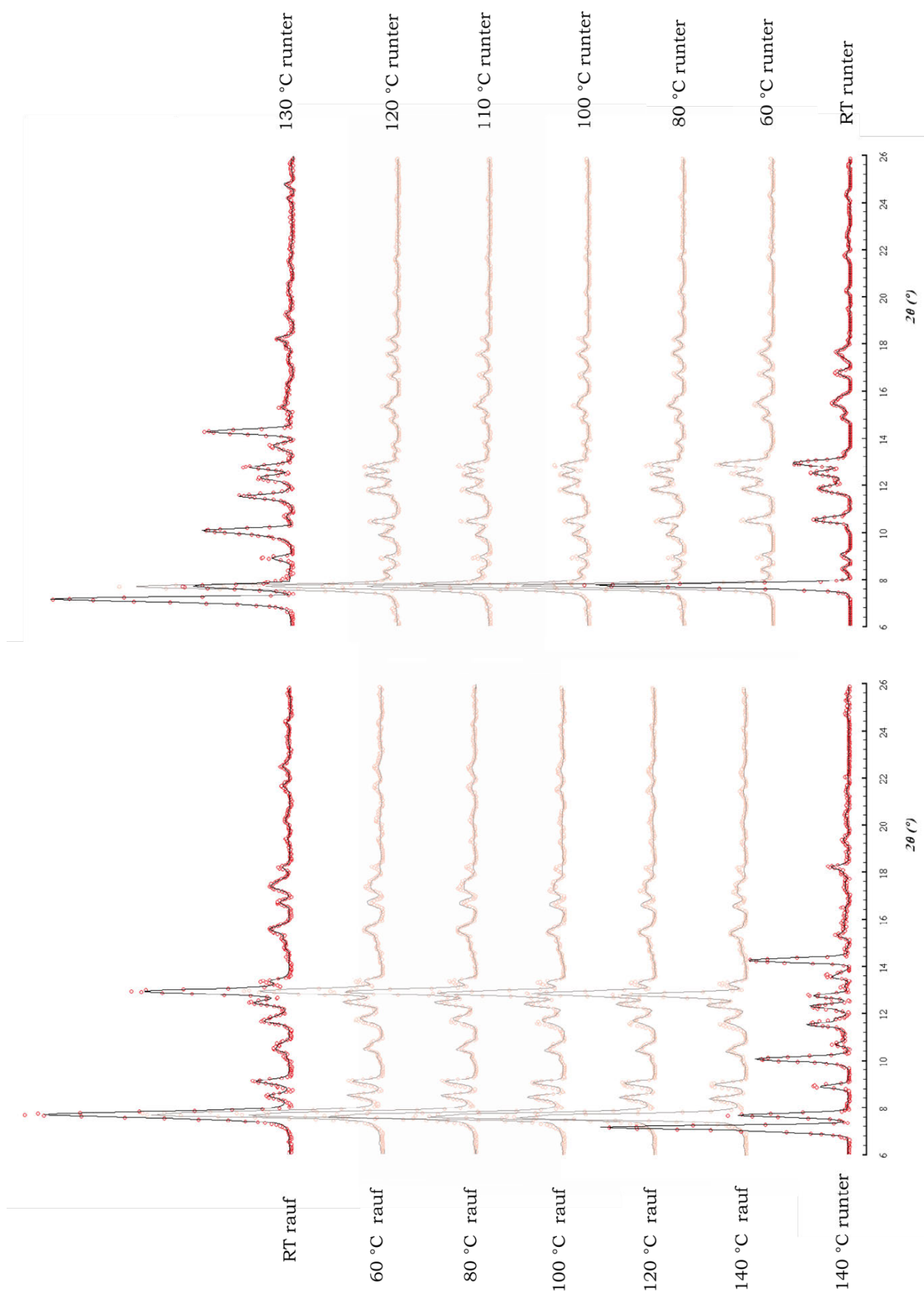
Das physikalische Verhalten von **9** wurde mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht<sup>##</sup>. Hierzu wurde in einem Archatmörser eine feinerzeriebene Probe bereitet und diese in einem Markröhrchen abgeschmolzen. Zur Untersuchung der Beugung am Pulver wurde an einem *Huber G644 Guinier* Diffraktometer gearbeitet, wobei die Winkelkalibrierung mittels Halbleiter-Germanium ( $a = 5.6575 \text{ \AA}$ ) durchgeführt wurde. Die Proben temperierung wurde mit einem *Huber* Heizapparat durchgeführt. Zur Kalibrierung der Temperatur wurden Diffraktogramme von NaCl gemessen und die Heizbedingungen auf die zu untersuchende Probe übertragen. Mittels  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurde über einen  $2\theta$ -Bereich von  $6\text{--}26^\circ$  in Inkrementen von  $0.04^\circ$  gemessen und für 10 Sekunden pro Inkrement detektiert. Die bei der Untersuchung erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 26 dargestellt, wobei das beobachtete Reflexbild rot gepunktet und das berechnete Reflexbild schwarz dargestellt sind. 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) wurde zunächst bei Raumtemperatur vermessen (links oben) und bis zur Schmelze erhitzt. Das durch Abkühlen auf  $140^\circ\text{C}$  erhaltene Beugungsmuster (links unten) unterscheidet sich drastisch bzgl. der Reflexlagen und könnte ein Indiz für eine Phasenumwandlung von **9** sein. Durch Kühlung der Probe auf  $120^\circ\text{C}$  ändert sich das Beugungsmuster erneut, wobei die Reflexlagen die gleichen Braggwinkel annehmen wie für die Raumtemperaturphase. Die veränderten Reflexintensitäten sind durch Orientierungseffekte zu erklären. Neben der rein qualitativen Aussage der diffraktometrischen Untersuchung wurden die Zellparameter jedes Beugungsexperimentes bestimmt, wobei als Input für die Strukturlösung der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse-Experimente erhaltene Datensatz verwendet wurde.

**Tabelle 14:** Zellparameter von **9** aus Pulverdiffraktometriemessungen, Strukturverfeinerung beim Aufheizen mit Rietfeld Methode, Strukturverfeinerung beim Abkühlen mit Profile Matching; Die Diffraktogramme 140(runter) und 130 (runter) wurden in Raumgruppe  $P2(1)$  verfeinert, sämtliche andere in der Raumgruppe  $P2(1)/c$

	RT (rauf)	60 (rauf)	80 (rauf)	100 (rauf)	120 (rauf)	140 (rauf)	140 (runter)
<i>a</i>	11.528(5)	11.569(5)	11.595(5)	11.621(5)	11.647(5)	11.669(5)	11.721(5)
<i>b</i>	12.525(5)	12.558(5)	12.578(5)	12.590(5)	12.615(5)	12.629(5)	12.323(5)
<i>c</i>	11.347(5)	11.376(5)	11.393(5)	11.413(5)	11.431(5)	11.456(5)	11.574(5)
$\gamma$	112.98(3)	113.06(3)	113.10(3)	113.13(3)	113.20(3)	113.28(3)	114.21(3)
<i>V</i>	1508.4	1520.7	1528.4	1535.6	1543.7	1550.8	1524.7
	130 (runter)	120 (runter)	110 (runter)	100 (runter)	80 (runter)	60 (runter)	RT (runter)
<i>a</i>	11.679(5)	11.637(5)	11.638(5)	11.656(5)	11.636(5)	11.574(5)	11.576(5)
<i>b</i>	12.324(5)	12.445(5)	12.468(5)	12.483(5)	12.385(5)	12.504(5)	12.492(5)
<i>c</i>	11.553(5)	11.552(5)	11.549(5)	11.549(5)	11.534(5)	11.392(5)	11.395(5)
$\gamma$	114.19(3)	114.08(3)	114.01(3)	114.08(3)	114.23(3)	113.48(3)	113.91(3)
<i>V</i>	1516.9	1527.5	1530.8	1534.1	1515.7	1512.2	1506.3

Die Hochtemperaturphase konnte in der azentrischen Raumgruppe  $P2(1)$  verfeinert werden, während für alle weiteren Diffraktogramme die Raumgruppe  $P2(1)/c$  verwendet wurde. Eine Strukturlösung ist aufgrund der mangelnden Information bei dem komplexen System **9** nicht möglich.

<sup>##</sup> Für die zeitintensive Durchführung und herausfordernde Auswertung der Pulverdiffraktometrie Experimente sei Prof. Dr. Jürgen Evers gedankt.



**Abbildung 26:** Pulverdiffraktogramme von 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) zwischen Raumtemperatur und 140 °C.

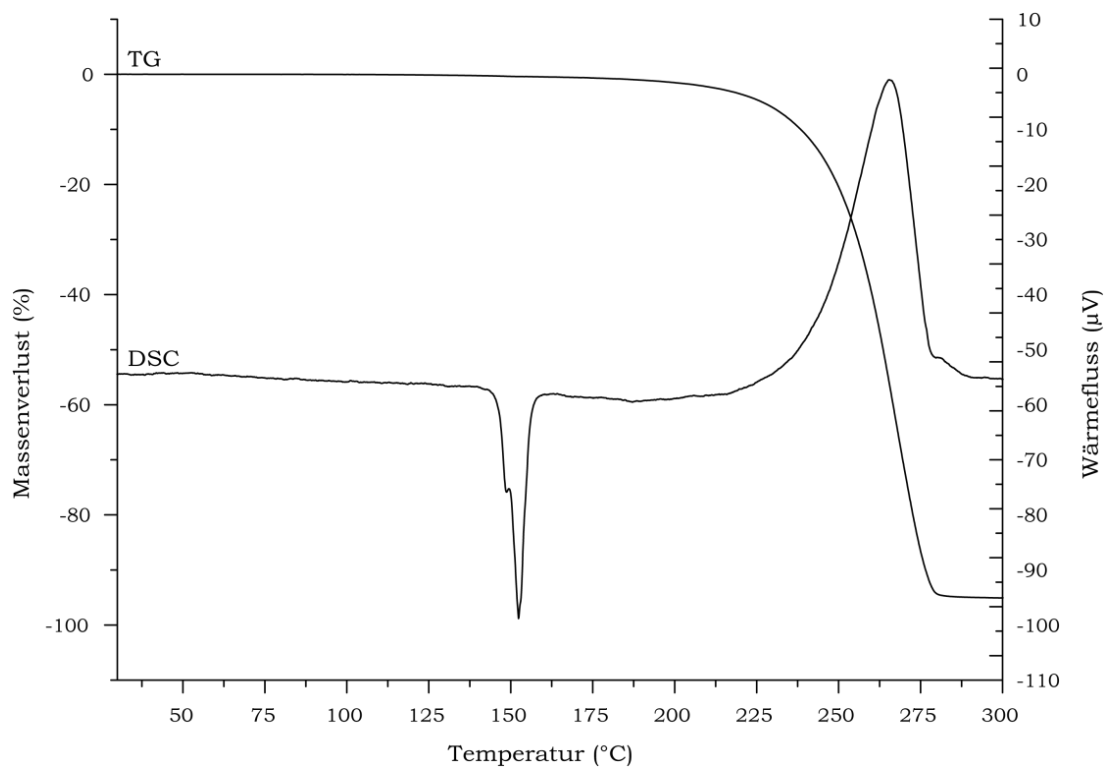
## 2.4 Energetische Eigenschaften

### 2.4.1 Thermoanalytik und Sensitivität

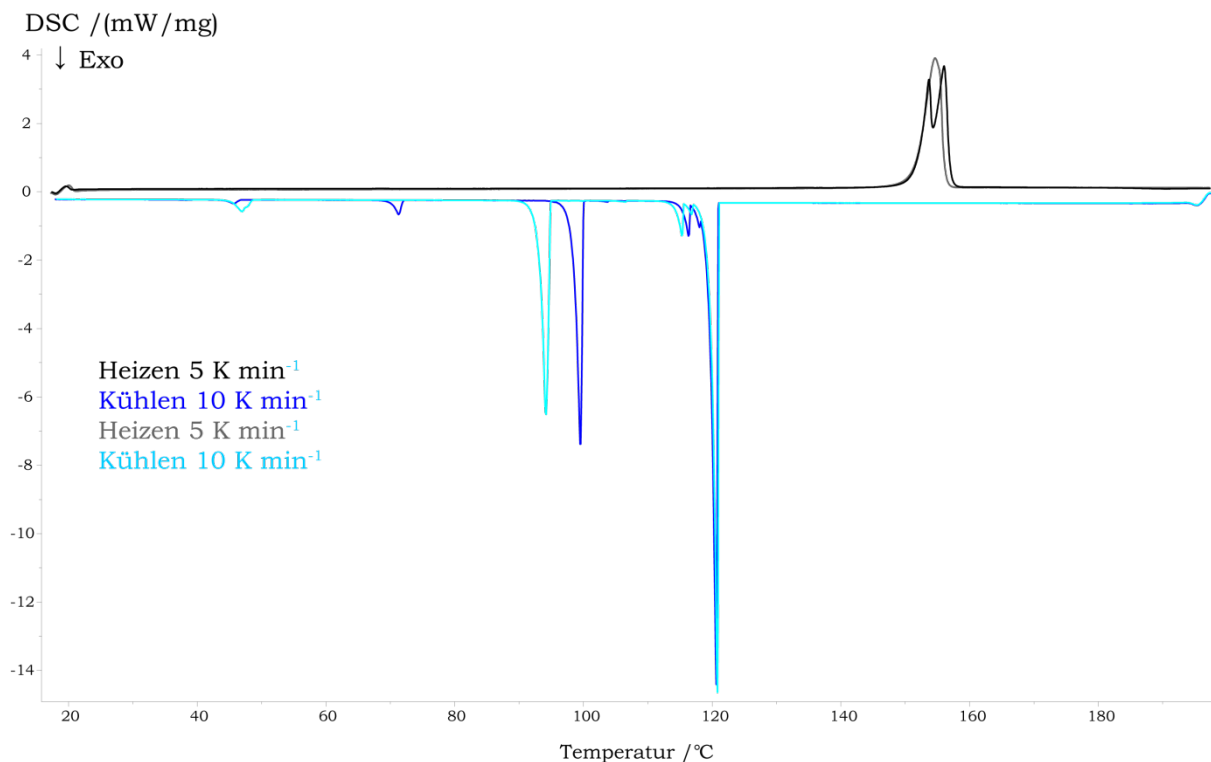
Zur Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften wurde die thermische Stabilität mittels dynamischer Differenzkalorimetrie an einem *Linseis PT10 DSC* Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  untersucht. Zusätzlich wurde für 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) die Stabilität in geschmolzener Form über Thermogravimetrie überprüft (siehe Abbildung 27). Die unter Kapitel 2.3 präsentierte Phasenumwandlung von **9** wurde durch Messung von zyklischen Differenzthermogrammen in Form eines zweiten exothermen Prozesses bei ca.  $100^\circ\text{C}$  bestätigt und ist in Abbildung 28 dargestellt. Zur Charakterisierung der Sensitivität gegenüber äußerer Stimuli wurde die Schlagempfindlichkeit nach STANAG 4489<sup>[29]</sup> und die Reibempfindlichkeit nach STANAG 4487<sup>[30]</sup> bestimmt. Die Messung der elektrostatischen Sensitivität wurde an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* durchgeführt. Zur Klassifizierung der Substanzen werden die UN-Empfehlungen herangezogen, welche sich wie folgt definieren: Schlagempfindlichkeit: insensitiv  $> 40 \text{ J}$ , wenig sensitiv  $\geq 35 \text{ J}$ , sensitiv  $\geq 4 \text{ J}$  und sehr sensitiv  $\leq 3 \text{ J}$ ; Reibeempfindlichkeit: insensitiv  $> 360 \text{ N}$ , wenig sensitiv  $= 360 \text{ N}$ , sensitiv  $< 360 \text{ N}$  und  $> 80 \text{ N}$ , sehr sensitiv  $\leq 80 \text{ N}$ , extrem sensitiv  $\leq 10 \text{ N}$ .

Die Handhabung der Chloromethylnitramine **2** und **6** ist bzgl. ihrer Sensitivität gegenüber Schlag- oder Reibeinitiierung unkritisch. Die thermische Stabilität ist nach GAFAROV et al. aufgrund der intramolekularen Reaktion des Chlors mit der Nitramingruppe reduziert<sup>[16]</sup> und wurde für **2** auf  $142^\circ\text{C}$  und für **6** auf  $183^\circ\text{C}$  ( $85^\circ\text{C}$  Schmelztemperatur) bestimmt. Die Azidomethylnitramine **3** und **7** sind als sehr sensitiv gegenüber Schlaginitiierung einzustufen, wobei sich **3** überdies sehr sensitiv gegenüber Reibung verhält. Beide Verbindungen weisen niedrige Schmelztemperaturen bei ca.  $70^\circ\text{C}$  auf und besitzen bzgl. ihrer Zersetzung ein großes Temperaturfenster, was sie für Schmelzgießprozesse interessant macht. Durch Dervialisierung der Nitramine mit 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten wird die Sensitivität gegenüber äußerer Stimuli nicht beeinflusst. Sowohl **4** als auch **8** sind bzgl. Schlag- und Reibeinitiierung als sehr sensitiv einzustufen. Die thermische Stabilität ist hingegen deutlich optimiert und wird für **4** mit  $206^\circ\text{C}$  bzw. für **8** mit  $200^\circ\text{C}$  gefunden, wobei für **4** zusätzlich ein Schmelzprozess bei  $143^\circ\text{C}$  zu beobachten ist. Verglichen hierzu sind die zyklischen Nitramine **9** und **11** als sensitiv zu klassifizieren, wobei durch Einführung der zyklischen Etherfunktion 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) mit einer Schlagempfindlichkeit von  $> 25 \text{ J}$  deutlich weniger sensitiv ist, als 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) mit  $> 6 \text{ J}$ , als höheres Analogon zu RDX. Beide Ringsysteme zeigen zusätzlich zu einer hohen Temperaturstabilität von  $257^\circ\text{C}$  für **9** respektive  $248^\circ\text{C}$  für **11** niedrige Schmelztemperaturen von  $152^\circ\text{C}$  für **9** respektive  $146^\circ\text{C}$  für **11**. Hierdurch könnten sie in Anlehnung an Oxyhexogen (1-Hydroxy-3,5-dinitro-3,5-diazacyclohexan) von potentiell Interesse als schmelzbare Basis für Sprengstoff-Formulierungen sein<sup>[16]</sup>. Die Thermostabilitäten sowie Sensitivität bzgl. externer Stimuli sind in Tabelle 15 zusammengefasst.





**Abbildung 27:** Thermogravimetrische dynamische Differenzkalorimetrie von **9**.



**Abbildung 28:** Zyklische Dynamische Differenzkalorimetrie von **9**, mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  und einer Kühlrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

#### 2.4.2 Detonationsparameter

Alle Berechnungen wurden mit dem *Gaussian G03W (revision B.03)* Programm Paket durchgeführt<sup>[31]</sup>, wobei die modifizierte CBS-4M Methode nach PETERSSON<sup>[32]</sup> verwendet

wurde. Die Enthalpien der Gasphasenspezies werden gemäß der Atomisierungs-Energie-Methode<sup>[33]</sup> nach Gleichung (1) berechnet.

$$\Delta_f H^0_{(g, M)} = H_{(M)} - \sum_{\text{atom}} H^0 + \sum_{\text{atom}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN-Gesetz durchgeführt<sup>[34]</sup>. Zur Berechnung der Detonationsparameter werden die molaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_m$  nach Gleichung (2) in die molare Standardbildungsenergien  $\Delta_f U_m$  umgerechnet.

$$\Delta_f U_m = \Delta_f H_m - \Delta n RT \quad (2)$$

Diese werden als Input für das Programm Paket *EXPLO5 (version 5.04)* verwendet<sup>[35]</sup>, welches unter Verwendung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON (BKW) Zustandsgleichung für gasförmige Detonationsprodukte und der COWAN-FICKETT Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff die Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CHAPMAN-JOUGUET Punkt berechnet. Als Parametersatz für die BKW Zustandsgleichung wurde BKW<sub>G</sub> verwendet ( $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.096$ ,  $\kappa = 17.56$ ,  $\theta = 4950$ ), wobei  $X_i$  der Molanteil und  $k_i$  das molare Covolumen des gasförmigen Produktes  $i$  sind (siehe Gleichung (3)).

$$pV / RT = 1 + x e^{\beta x} \quad x = (\kappa \sum X_i k_i) / [V(T + \theta)]^\alpha \quad (3)$$

Die in Tabelle 15 angegebenen Detonationsparameter wurden für die theoretisch maximalen Dichten (TMD) aus den experimentellen Röntgeneinkristalluntersuchungen berechnet. Für 5,8-Dinitro-1,3,5,8-dioxadiazepan (**10**) wurde die Sublimationswärme durch einen angenommenen Schmelzpunkt von 150 °C abgeschätzt.

Die Detonationsgeschwindigkeiten der Azido- bzw. 5-Nitrotetrazolyl-substituierten Nitramine wurden mit 8843 m s<sup>-1</sup> bis 8901 m s<sup>-1</sup> berechnet. Aufgrund der signifikant verringerten Kristalldichte von 1.627 g cm<sup>-3</sup> wird die Detonationsgeschwindigkeit für **7** mit 8429 m s<sup>-1</sup> deutlich niedriger berechnet. Während die Azidomethylnitramine ihre Detonationsleistung durch die hohe endotherme Bildungsenergien gewinnen, sind für die 5-Nitrotetrazolyl-Derivate die Materialdichten ausschlaggebend. Dementsprechend wird der Detonationsdruck der 5-Nitrotetrazolyl-Derivate **4** und **8** mit 362 kbar bzw. 355 kbar signifikant höher berechnet, im Vergleich zu den Azidomethylnitraminen **3** mit 341 kbar und **7** mit 284 kbar. Die Diskussion der Azidomethylnitramine **3** und **7**, als Bestandteil in Treibladungspulver, wird durch die berechneten Gasvolumina, sowie spezifischen Impulswerte der Reinsubstanz, bei isobarer Verbrennung verifiziert. Verglichen mit RDX zeigt **11** als höheres Homologes eine identische Detonationsgeschwindigkeit (8749 m s<sup>-1</sup>). Die zusätzliche Methylenbrücke verschlechtert die Sauerstoffbilanz, was die weiteren Detonationsparameter negativ beeinflusst. Durch Einführung der zyklischen Etherfunktion weist **9** eine negative Standardbildungswärmen, was zu verminderten Leistungsparametern im Vergleich zu **11** führt.

**Tabelle 15:** Energetische Eigenschaften der HE basierend auf Methylenbisnitramin und Ethylenbisnitramin

Verbindung	3	4	7	8	9	10	11
Summenformel	$C_3H_6N_{10}O_4$	$C_5H_6N_{14}O_8$	$C_4H_8N_{10}O_4$	$C_6H_8N_{14}O_8$	$C_4H_8N_4O_5$	$C_5H_{10}N_4O_6$	$C_4H_8N_6O_6$
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	246.2	390.2	260.2	404.26	192.1	222.2	236.2
Schlagempfindlichkeit IS[J]	> 1	> 3	> 3	< 1	> 25	n.b.	> 6
Reibeempfindlichkeit FS [N]	> 36	> 56	> 128	> 108	> 144	n.b.	> 192
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.30	> 0.07	> 0.15	> 0.08	> 0.40	n.b.	> 0.25
Sauerstoffbilanz $Q$ [%]	-32.5	-20.5	-49.2	-31.7	-58.3	-64.8	-40.6
Zersetzungstemperatur $T_{zer}$ [°C]	177	206	188	200	257	n.b.	248
Schmelztemperatur $T_{Smp}$ [°C]	72	143	70	–	152	n.b.	146
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.737	1.884	1.627	1.847	1.755	1.654	1.805
$\Delta_f H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	2712	1771	2531	1641	-820	-1560	240
$\Delta_f U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	2813	1860	2636	1733	-710	-1448	345
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-6425	-6069	-6228	-5906	-5221	-4771	-5922
Explosionstemperatur $T_{ex}$ [K]	4448	4489	4159	4230	3368	3101	3884
Detonationsdruck $p$ [kbar]	341	362	284	355	287	235	338
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	8901	8878	8429	8843	8339	7786	8749
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	770	711	770	712	753	757	746
Spezifischer Impuls $I_{sp}$ (p = 60 bar) [s]	264	256	252	251	214	198	247

### 3 Fazit

Durch Modifizierung offenkettiger Nitramine mit energetischen Baugruppen wie Azido- oder 5-Nitrotetrazolyl-Substituenten konnten unbekannte Nitramine basierend auf Methylenbisnitramin, sowie Ethylenbisnitramin dargestellt und charakterisiert werden. Aufgrund ihrer hohen Elektrophilie stellen die Chloromethylnitramine **2** und **6** geeignete Ausgangsverbindungen für weitere Reaktionen dar. Mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten die Molekülstrukturen der Chloromethylnitramine **2** und **6**, der Azidomethylnitramine **3** und **7**, sowie der 5-Nitrotetrazolyl-substituierten Nitramine **4** und **8** aufgeklärt werden.

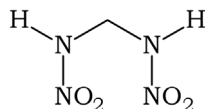
Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sämtlicher Verbindungen wurden über Differential-Thermoanalyse, BAM-Fallhammer, BAM-Reibeapparat sowie elektrostatischer Entladung untersucht. Sowohl die Azidomethylnitramine als auch die 5-Nitrotetrazolyl-substituierten Nitramine sind diesbezüglich als höchst sensitive Substanzen zu betrachten, wobei speziell **3** ( $> 1$  J) und **8** ( $< 1$  J) höchst brisante Explosivstoffe darstellen. Die thermische Stabilität der ethylenverbrückten Nitramin-Derivate ist verglichen mit den methylenverbrückten Nitraminen verbessert, wobei durch Einführung heterozyklischer Substituenten wie 5-Nitrotetrazolyl die besten Thermostabilitäten mit  $206\text{ }^{\circ}\text{C}$  für **4** und  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  für **8** erreicht werden konnten. Die Detonationsparameter von **3**, **4** und **8** sind bzgl. der berechneten Detonationsgeschwindigkeit bei theoretisch maximaler Kristalldichte dem zyklischen Nitramin RDX überlegen und werden mit  $8843\text{ m s}^{-1}$  für **8** über  $8878\text{ m s}^{-1}$  für **4** bis  $8901\text{ m s}^{-1}$  für **3** gefunden.

Über die versuchte Darstellung des sehr zersetzlichen offenkettigen Nitrates 1,6-Dinitroxy-2,5-dinitrazahexan konnten die zyklischen Nitramin-Derivate **9** und **10** nachgewiesen werden. Durch röntgenographische Untersuchung an **9** konnten zwei konformere Formen des siebengliedrigen Ringsystems aufgezeigt werden. Ein mittels zyklischer dynamischer Differenzkalorimetrie detektierter exothermer Prozess konnte durch pulverdiffraktometrische Messungen einer Phasenumwandlung zugeordnet werden. Desweiteren wurde die thermische Stabilität von **9** in geschmolzener Form über Thermogravimetrie bestätigt. Eine Eignung von **9** als energetischer Plastifizierer, mit deutlich verbesserter Sauerstoffbilanz im Vergleich zu Trinitrotoluol, bleibt aufgrund der Phasenumwandlung fragwürdig, da diese aufgrund der Volumenänderung beim Abkühlen zu Rissen innerhalb der Sprengladungen führen könnte.

Für ein tieferes Verständnis der polymorphen Formen der heute gängigsten Explosivstoffe wurde die Kristallstruktur von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) untersucht und aufgeklärt. Obgleich sich CL-20 formal aus zwei Triazepaneinheiten aufbauen lässt, stehen die Aminobiegewinkel der siebengliedrige Ringstruktur von **11** in keinerlei Verhältnis zur Käfigstruktur. Infolge der höheren Flexibilität des siebengliedrigen Ringes planarisieren die Nitraminfunktionen unter Erhalt der sesselförmigen Konformation.

## 4 Experimenteller Teil

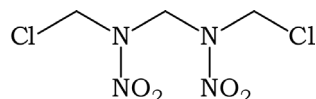
### 4.1 Methylenbisnitramin (**1**)



Die Darstellung von Methylenbisnitramin (**1**) geschieht in Anlehnung an die Methode nach SAUER<sup>[36]</sup>. Hierzu werden 5.00 g (49.0 mmol) Methylenbisformamid in 20 mL Essigsäureanhydrid suspendiert und mittels eines Isopropanol-Trockeneis-Kältebades auf 0 °C temperiert. Über einen Tropftrichter werden 29.0 g (460 mmol) rauchende Salpetersäure unter Rühren tropfenweise hinzugegeben, wobei die Temperatur unter 10 °C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Die Nitrierlösung wird auf 400 g Eis gegeben und vom entstandenen Feststoff abfiltriert, wobei dieser mit Eiswasser neutral gewaschen wird. Das so erhaltene noch feuchte Methylenbisnitroformamid wird in der Filternutsche zweimal mit jeweils 20 mL 2M-Salzsäure behandelt und erneut abfiltriert. Der verbleibende weiße Feststoff wird in ein Becherglas gegeben. Unter Abspaltung von Ameisensäure verflüssigt sich die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur. Durch Kühlung auf –18 °C scheidet sich kristallines Methylenbisnitramin ab, welches von der Ameisensäure über eine vorgekühlte Filternutsche abgetrennt wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleiben 5.45 g (40 mmol, 80 %) **1** als farblos schimmerndes kristallines Material.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 5.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 12.28 (s, 2H, NHNO<sub>2</sub>), 4.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 53.5 (CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 53.4 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: –25 (NO<sub>2</sub>), –206 (NHNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: –24 (NO<sub>2</sub>), –202 (NHNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3290 (m), 3244 (m), 3144 (w), 3048 (w), 3008 (w), 2956 (vw), 2876 (vw), 2818 (vw), 1570 (s), 1442 (m), 1424 (s), 1384 (s), 1364 (s), 1316 (s), 1292 (vs), 1140 (s), 1094 (s), 964 (w), 916 (m), 788 (m), 688 (m), 660 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3297 (4), 3249 (5), 3048 (16), 3000 (18), 1583 (4), 1439 (7), 1392 (13), 1354 (17), 1312 (26), 1295 (12), 1103 (22), 964 (47), 918 (18), 793 (6), 762 (4), 688 (4), 663 (6), 603 (5), 431 (7), 378 (4), 244 (12), 117 (100), 80 (31), 80 (31), 72 (26). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 137 (11) [M + H], 75 (25), 61 (3), 46 (11), 29 (2). **EA**: Berechnet: C 8.83 %, H 2.96 %, N 41.18 %; Gefunden: C 8.87 %, H 2.84 %, N 40.77 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 101$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 4.5 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 72 N (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.20 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

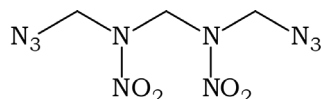
## 4.2 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**)



Zur Darstellung von 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**) wurde in Anlehnung an HIGHSMITH<sup>[10a]</sup> verfahren. 5.52 g Paraformaldehyd werden in 14 mL Eisessig suspendiert. Unter Rühren und Eiskühlung wird solange Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Reaktionslösung homogen und nur noch leicht getrübt ist. Um die Zersetzung von Methylenbisnitramin in saurem Milieu zu vermeiden, wird durch die Reaktionslösung solange Stickstoffgas geleitet, bis diese annähernd pH-neutral ist. Anschließend werden 5.00 g (36.8 mmol) Methylenbisnitramin in einer Portion hinzugegeben und die Chlorwasserstoffgas-Einleitung für 90 Minuten fortgesetzt. Anschließend wird für 90 Minuten Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet und mit pH-Papier auf Neutralität geprüft. Die so erhaltene klare Lösung wird in kleinen Portionen und unter starkem Rühren stetig in 1500 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abdekantiert und in einem Mörser mit Eiswasser zerrieben, wobei 1,5-Dichloro-2,4-dinitrazapentan (**2**) als farbloses feines Pulver verbleibt. Dieses wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet, wobei 6.25 g (26.9 mmol, 73 %) **2** verbleiben. Bei Lagerung unter Raumtemperatur und Schutzgas zeigte das Produkt für die nachfolgenden Synthesen eine ausreichende Stabilität.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 6.02 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N), 5.96 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Cl). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 63.8 (NCH<sub>2</sub>N), 59.0 (CH<sub>2</sub>Cl). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -37 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3066 (w), 3024 (vw), 2982 (vw), 2912 (vw), 2828 (vw), 1750 (vw), 1716 (vw), 1560 (s), 1548 (s), 1440 (m), 1416 (m), 1304 (m), 1266 (vs), 1238 (s), 1170 (m), 1142 (w), 1086 (s), 1070 (s), 968 (m), 944 (s), 908 (vs), 880 (m), 854 (m), 806 (w), 762 (s), 690 (m), 666 (s), 624 (vw), 606 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3066 (14), 3023 (17), 3006 (46), 2987 (19), 2943 (7), 1596 (3), 1569 (6), 1554 (3), 1455 (9), 1445 (11), 1416 (9), 1409 (8), 1364 (12), 1311 (28), 1269 (39), 1247 (7), 1174 (4), 1089 (3), 1070 (6), 951 (7), 944 (6), 924 (10), 915 (14), 882 (13), 857 (46), 765 (5), 691 (42), 677 (33), 666 (54), 628 (20), 457 (16), 433 (6), 397 (15), 380 (14), 370 (10), 285 (10), 212 (30), 187 (19), 125 (78), 102 (100). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 233 (13) [M + H], 197 (17), 123 (77). **EA**: Berechnet: C 15.46 %, H 2.60 %, Cl 30.43 %, N 24.04 %; Gefunden: C 18.11 %, H 3.00 %, N 24.44 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 142 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (100–500  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 120 N (100–500  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.70 J (100–500  $\mu$ m). **Rf-Wert** (Kieselgel, *i*-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.85.

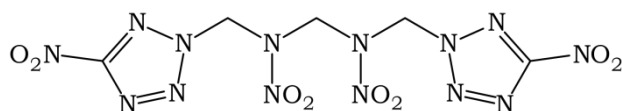
### 4.3 1,5-Diazido-2,4-dinitrazapentan (**3**)



Die Darstellung von 1,5-Diazido-2,4-dinitrazapentan (**3**) wurde in Anlehnung an ROSHER et al.<sup>[37]</sup> durchgeführt. 120 mg (0.52 mmol) **2** werden in 0.6 mL Aceton gelöst und mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 136 mg (2.09 mmol) Natriumazid in 0.7 mL Wasser wird bei dieser Temperatur tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen an Luft wird das Rohprodukt aus siedendem Benzol umkristallisiert. Es werden 72 mg (0.29 mmol, 56 %) **3** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 5.91 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N), 5.46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 65.9 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 64.5 (NCH<sub>2</sub>N). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -33 (NO<sub>2</sub>), -136 (N <sub>$\beta$</sub> ), -164 (N <sub>$\gamma$</sub> ), -309 (N <sub>$\alpha$</sub> ). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3050 (w), 3016 (vw), 2970 (vw), 2924 (vw), 2854 (vw), 2128 (s), 2088 (s), 1546 (s), 1456 (m), 1442 (s), 1418 (m), 1372 (vw), 1364 (w), 1330 (m), 1298 (m), 1262 (vs), 1220 (vs), 1192 (m), 1146 (s), 1074 (w), 1028 (w), 970 (s), 926 (s), 882 (s), 850 (s), 764 (s), 694 (m), 678 (m), 662 (w), 632 (m), 606 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3052 (11), 3041 (23), 3015 (9), 2972 (40), 2908 (1), 2885 (1), 2136 (4), 2130 (4), 2090 (5), 1549 (4), 1456 (4), 1443 (5), 1419 (6), 1392 (6), 1365 (8), 1332 (5), 1301 (9), 1231 (13), 975 (3), 885 (25), 847 (28), 697 (5), 634 (5), 431 (10), 357 (4), 228 (16), 208 (24), 137 (39), 96 (86), 85 (100). **EA**: Berechnet: C 14.64 %, H 2.46 %, N 56.90 %; Gefunden: C 16.54 %, H 1.74 %, N 48.26 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 72$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 177$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 1 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 36 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.30 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>r</sub>-Wert** (Kieselgel, Dichlormethan): 0.69.

### 4.4 1,5-Bis(5-Nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan (**4**)



0.740 g (3.18 mmol) **2** wird zusammen mit 1.786 g (12.7 mmol) Ammonium-5-nitrotetrazolat Hemihydrat und 0.655 g (6.35 mmol) Natriumbromid in einen Schlenkkolben vorgelegt und am Hochvakuum mehrfach evakuiert um Spuren von Chlorwasserstoff zu entfernen. Unter Stickstoff-Gegenstrom werden 10 mL trockenes Acetonnitril hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 40 °C für drei Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung zusammen mit 200 mL Chloroform mit Wasser gewaschen, wobei 1,5-Bis(5-Nitrotetrazolyl)-2,4-dinitrazapentan als Isomerenmischung

während des Waschvorgangs anfällt. Zur weiteren Aufreinigung wird der erhaltene Feststoff über Kieselgel mit *i*-Hexan/ Ethylacetat (70:30) chromatographisch aufgetrennt. Man erhält 0.458 g (1.48 mmol, 47 %) **4** als farblosen Feststoff. Die weiteren Isomere wurden anhand ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Resonanzen identifiziert.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.10 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 6.42 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $[D_3]$ -Acetonitril)  $\delta/\text{ppm}$ : 6.75 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 6.03 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 66.5 ( $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 65.1 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -35 ( $\text{NO}_2$ ), -38 ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3048 (vw), 2992 (vw), 1566 (s), 1484 (w), 1440 (w), 1410 (w), 1314 (m), 1280 (vs), 1212 (w), 1188 (w), 1152 (vw), 1098 (w), 1066 (w), 1022 (w), 980 (vw), 930 (s), 878 (vw), 840 (s), 764 (m), 692 (w), 660 (w), 618 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3069 (7), 3046 (15), 3031 (10), 3011 (26), 2988 (33), 2930 (6), 2894 (5), 2878 (4), 1598 (7), 1573 (25), 1517 (6), 1488 (55), 1441 (17), 1413 (100), 1380 (10), 1370 (9), 1349 (13), 1337 (13), 1320 (26), 1289 (30), 1274 (18), 1245 (11), 1214 (8), 1193 (14), 1164 (5), 1098 (13), 1083 (6), 1071 (7), 1062 (7), 1031 (48), 1023 (51), 936 (10), 884 (8), 861 (45), 847 (10), 778 (17), 768 (8), 697 (5), 689 (6), 682 (6), 660 (6), 639 (9), 614 (5), 541 (11), 469 (11), 446 (9), 433 (11), 410 (12), 354 (13), 325 (23), 298 (14), 273 (15), 252 (12), 184 (19), 151 (45), 130 (57), 80 (88). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 389 (2)  $[\text{M}-\text{H}]$ , 344 (10), 114 (31), 46 (19). **EA**: Berechnet: C 15.39 %, H 1.55 %, N 50.26 %; Gefunden: C 16.61 %, H 1.84 %, N 47.24 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 143\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 206\text{ }^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 3\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 56\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.07\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, *i*-Hexan/ Ethylacetat (70:30): 0.23.

#### **1-(5-Nitrotetrazol-1-yl)-5-(5-nitrotetrazol-2-yl)-2,4-dinitrazapentan**

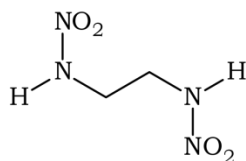
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.07 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 6.38 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 66.7 ( $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 64.1 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, *i*-Hexan/ Ethylacetat (70:30): 0.63.

#### **1,5-Bis-(5-nitrotetrazol-1-yl)-2,4-dinitrazapentan**

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.04 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 6.33 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 66.5 ( $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 65.3 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, *i*-Hexan/ Ethylacetat (70:30): 0.41.



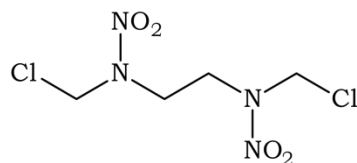
#### 4.5 Ethylenbisnitramin (**5**)



Die Darstellung von Ethylenbisnitramin (**5**) ist analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese nach BACHMANN<sup>[1a]</sup>. Hierzu werden 15.1 g (0.25 mol) Ethylendiamin in 83 mL Wasser gelöst und in einen Dreihalskolben vorgelegt, welcher mittels eines Isopropanol-Trockeneis-Kühlbades auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert wird. Jeweils ein Tropftrichter wird mit 54.5 g (0.50 mol) Ethylchlorocarbonat, bzw. 20.0 g (0.50 mol) Natriumhydroxid in 96 mL Wasser vorbereitet. Unter starkem Rühren werden wenige mL Ethylchlorocarbonat zur Reaktionsmischung gegeben wobei die Reaktionstemperatur stets unter  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Beide Tropftrichter werden bzgl. ihrer Tropfgeschwindigkeit so eingestellt, dass sie nach 50 Minuten die jeweiligen Lösungen vollständig zur Reaktionsmischung hinzugegeben haben. Man lässt die Reaktionsmischung für eine Stunde bei  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren, ehe der gebildete Niederschlag abfiltriert wird. Nach Trocknen bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  verbleiben 45.7 g (0.22 mol) Ethylenbisurethan als farbloser Feststoff. Als bald massenkonstant gewogen wird der Feststoff in 150 mL rauchende Salpetersäure eingebracht, wobei die Reaktionstemperatur unter  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 30 Minuten gerührt und danach auf Eiswasser gegeben. Das ausgefallene Dinitroethylenbisurethan wird abfiltriert und mit Wasser säurefrei gewaschen. Der weiße Feststoff wird noch feucht in 90 mL konzentrierten wässrigen Ammoniak zur Suspension gerührt und solange bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, bis eine klare Lösung resultiert. Unter Eiskühlung wird die Reaktionslösung durch Zugabe von Salzsäure angesäuert, wobei **5** als farbloser kristalliner Feststoff ausfällt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert, mit Eiswasser neutral gewaschen und an Luft getrocknet, wobei 21.3 g (0.14 mol, 56 %) **5** verbleiben.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 12.07 (s, 2H,  $\text{NHNO}_2$ ), 3.58 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 42.8 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ :  $-27$  ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3214 (s), 1692 (w), 1626 (w), 1592 (m), 1502 (vw), 1446 (s), 1398 (s), 1340 (vs), 1306 (s), 1240 (s), 1114 (s), 982 (m), 828 (vw), 786 (m), 774 (m), 686 (w), 624 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3228 (4), 3008 (16), 2971 (29), 2888 (1), 1577 (3), 1554 (1), 1447 (7), 1399 (24), 1316 (21), 1143 (26), 1110 (98), 1027 (22), 983 (2), 942 (58), 777 (1), 712 (5), 680 (5), 376 (6), 306 (12), 162 (34), 128 (50), 106 (100), 77 (49). **EA**: Berechnet: C 16.00 %, H 4.03 %, N 37.33 %; Gefunden: C 14.97 %, H 4.01 %, N 35.73 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 174\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 8\text{ J}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 160\text{ N}$  (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.15\text{ J}$  ( $> 1000\text{ }\mu\text{m}$ ).

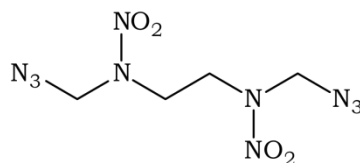
#### 4.6 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**)



Die Synthese von 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) wurde in Anlehnung an die Methode von FRIDMAN et al. durchgeführt<sup>[14]</sup>. 7.20 g (48.0 mmol) Ethylenbisnitramin werden zusammen mit 3.00 g Paraformaldehyd in 100 mL 1,4-Dioxan suspendiert. Unter Rühren und Eiskühlung wird für zwei Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei eine leicht exotherme Reaktion zu beobachten ist. Anschließend wird überschüssiges Chlorwasserstoffgas durch Einleitung von Stickstoff aus der Reaktion verdrängt, bis mit Ammoniak kein Chlorwasserstoffgas mehr detektiert werden kann. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer eingengt und der ölige Rückstand im Hochvakuum weitestmöglich vom eingeschlossenen Lösemittel befreit. Der Rückstand wird auf 50 g Eiswasser gegeben, wobei sich das ölige Rohprodukt in ein körniges Pulver umwandelt. Dieses wird in einem Mörser weiter mit Eiswasser zerrieben, wobei 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan (**6**) als farbloses feines Pulver gewonnen wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleiben 3.60 g (14.6 mmol, 30 %) **6**. Die Lagerung bei Raumtemperatur und Schutzgas zeigte für das Produkt eine ausreichende Stabilität für anschließende Synthesen.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 5.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.30 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 60.3 (CH<sub>2</sub>Cl), 48.5 (CH<sub>2</sub>C). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -34 (N<sub>2</sub>O), -199 (NNO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3072 (vw), 3018 (vw), 2956 (vw), 2930 (vw), 2870 (vw), 2812 (vw), 1726 (vw), 1546 (s), 1452 (m), 1424 (m), 1342 (m), 1306 (m), 1294 (m), 1256 (vs), 1160 (m), 1120 (w), 1036 (s), 956 (m), 914 (s), 856 (w), 824 (vw), 812 (vw), 772 (m), 756 (s), 706 (w), 666 (s), 630 (s). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3073 (12), 3040 (7), 3008 (36), 2969 (30), 2903 (6), 2874 (2), 2853 (1), 2829 (1), 2785 (2), 1567 (3), 1552 (5), 1530 (3), 1491 (2), 1456 (8), 1417 (10), 1400 (10), 1347 (16), 1305 (25), 1269 (22), 1226 (9), 1164 (1), 1103 (2), 1052 (7), 1022 (3), 997 (10), 943 (5), 917 (12), 881 (26), 827 (5), 813 (3), 765 (3), 686 (19), 658 (46), 626 (25), 585 (3), 547 (2), 516 (2), 476 (5), 439 (20), 405 (13), 343 (8), 303 (6), 259 (4), 214 (14), 123 (100), 94 (57). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 247 (8) [M + H], 211 (85), 165 (68). **EA**: Berechnet: C 19.45 %, H 3.26 %, Cl 28.70 %, N 22.68 %; Gefunden: C 19.52 %, H 3.28 %, Cl 24.42 %, N 22.39 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 85$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 183$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 20 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 120 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.40 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R-Wert** (Kieselgel, Dichlormethan): 0.77.

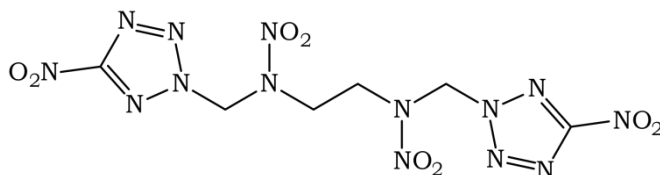
#### 4.7 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (**7**)



Zur Darstellung von 1,6-Diazido-2,5-dinitrazahexan (**7**) wurde nach der Synthesevorschrift von ROSHER et al. verfahren<sup>[37]</sup>. Hierzu werden 1.00 g (4.05 mmol) **6** in 5 mL Aceton gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 1.05 g (16.15 mmol) Natriumazid in 5 mL Wasser wird tropfenweise hinzugegeben, wobei die Temperatur unter 10 °C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen an Luft verbleiben 0.70 g (2.70 mmol, 67 %) **7** in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 5.37 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{N}_3}$ ), 4.24 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{C}}$ ). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 66.2 ( $\underline{\text{CH}_2\text{N}_3}$ ), 49.1 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}$ ). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -30 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ), -136 ( $\text{N}_\beta$ ), -164 ( $\text{N}_\gamma$ ), -310 ( $\text{N}_\alpha$ ). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3022 (vw), 2976 (vw), 2142 (s), 2106 (m), 1524 (s), 1490 (w), 1464 (m), 1436 (m), 1396 (m), 1338 (m), 1328 (s), 1290 (vs), 1220 (s), 1198 (w), 1128 (vw), 1074 (m), 996 (w), 972 (vw), 892 (s), 852 (w), 830 (vw), 764 (m), 668 (m), 642 (m), 618 (s). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3021 (22), 2998 (15), 2980 (52), 2921 (7), 2859 (2), 2138 (10), 2107 (6), 1532 (5), 1468 (11), 1432 (8), 1397 (16), 1384 (8), 1360 (4), 1339 (11), 1295 (4), 1220 (26), 1171 (4), 1027 (13), 1000 (11), 898 (13), 871 (47), 666 (7), 641 (7), 460 (11), 410 (11), 340 (9), 280 (16), 184 (22), 161 (34), 136 (49), 119(63), 84 (100). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 218 (41) [M - N<sub>3</sub>], 163 (100), 130 (21), 117 (17), 89 (36). **EA**: Berechnet: C 18.47 %, H 3.10 %, N 53.84 %; Gefunden: C 19.50 %, H 3.13 %, N 50.08 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 70$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 188$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 3 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 128 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.15 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Dichlormethan): 0.69.

#### 4.8 1,6-Bis(5-Nitrotetrazol-2-yl)-2,5-dinitrazahexan (**8**)

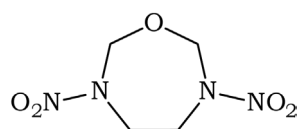


1.00 g (4.05 mmol) **6** wird zusammen mit 1.13 g (8.01 mmol) Ammonium-5-Nitrotetrazolat Hemihydrat und 0.820 g (8.00 mmol) Natriumbromid in Acetonitril bei 40 °C für drei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und mit 200 mL Ethylacetat gegen 300 mL Wasser gewaschen. An der Phasengrenze bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher isomerenrein als 1,6-Bis-(5-Nitrotetrazol-2-yl)-2,5-

dinitrazahexan (**8**) identifiziert wurde. Durch konzentrieren der Ethylacetat Phase konnten durch fraktionierte Kristallisation weitere 330 mg **8** isoliert werden. Die dargestellten 0.410 g (1.01 mol) entsprechen einer nicht optimierten Ausbeute von 25 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 6.97 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 4.64 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 67.6 ( $\text{CH}_2\text{NT}$ ), 50.5 ( $\text{CH}_2\text{C}$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -35 ( $\text{NO}_2$ ), -38 ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3066 (vw), 3020 (vw), 3004 (vw), 2978 (vw), 2944 (vw), 1558 (vs), 1510 (vw), 1482 (m), 1438 (w), 1410 (m), 1386 (w), 1354 (vw), 1320 (m), 1270 (s), 1260 (vs), 1204 (m), 1144 (w), 1088 (vw), 1072 (vw), 1040 (m), 1012 (m), 954 (m), 914 (m), 842 (s), 812 (w), 768 (s), 692 (m), 656 (m), 642 (m). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3066 (22), 3017 (15), 3004 (64), 2977 (25), 2945 (6), 1581 (8), 1564 (28), 1508 (3), 1483 (61), 1467 (7), 1440 (24), 1416 (87), 1387 (20), 1374 (11), 1351 (23), 1324 (23), 1314 (32), 1283 (21), 1265 (22), 1206 (15), 1185 (5), 1144 (6), 1088 (3), 1069 (11), 1030 (57), 1019 (19), 956 (4), 914 (38), 846 (4), 832 (14), 814 (38), 776 (15), 770 (9), 757 (7), 692 (8), 664 (4), 642 (8), 595 (4), 584 (13), 549 (8), 500 (8), 475 (8), 448 (18), 417 (14), 388 (10), 372 (14), 342 (7), 300 (16), 282 (14), 249 (9), 195 (20), 154 (36), 134 (93), 108 (99), 92 (86), 77 (100). **MS** (DEI+):  $m/z$  (%): 202 (5)  $[\text{M}/2]$ , 128 (21)  $[\text{CH}_2\text{NT}]$ , 46 (42). **EA**: Berechnet: C 17.83 %, H 1.99 %, N 48.51 %; Gefunden: C 18.32 %, H 2.08 %, N 47.41 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 200\text{ }^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 1\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibempfindlichkeit**:  $> 108\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.08\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R-Wert** (Kieselgel, Dichlormethan): 0.09.

#### 4.9 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**)

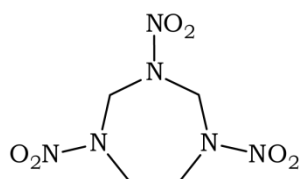


3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan (**9**) ist zugänglich als Hydrolyseprodukt von 1,6-Dichloro-2,5-nitrazahexan und kann durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform vom Edukt abgetrennt werden. Die Zersetzung von 1,6-Dinitroxy-2,5-nitrazahexan in organischen Lösemitteln wie Acetonitril stellt einen weiteren Zugang zu 3,6-Dinitro-1,3,6-oxadiazepan dar.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 5.54 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.39 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 78.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{C}$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -38 ( $\text{NO}_2$ ), -194 ( $\text{NNO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3060 (vw), 3044 (vw), 3018 (vw), 3002 (vw), 2942 (vw), 2904 (vw), 1540 (m), 1510 (s), 1464 (s), 1436 (m), 1404 (w), 1376 (w), 1350 (w), 1306 (s), 1276 (vs), 1234 (m), 1158 (m), 1116 (m), 1052 (s), 1024 (s), 950 (s), 924 (vs), 902 (s), 808 (m), 758 (s), 702 (vs), 664 (m), 632 (w), 622 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3060 (17), 3044 (29), 3017 (24), 2982 (53), 2961 (49), 2908 (18), 2870 (5), 2790 (5), 1535 (10), 1470 (15), 1437 (14), 1404 (17), 1378 (8), 1355 (11), 1337 (9), 1306 (13), 1292 (33), 1263 (21), 1234 (34), 1163 (8),

1122 (1), 1063 (13), 1035 (11), 1021 (17), 947 (28), 923 (22), 905 (5), 827 (50), 813 (29), 769 (7), 707 (7), 667 (5), 618 (5), 584 (18), 545 (8), 520 (7), 476 (14), 410 (10), 375 (4), 304 (31), 259 (11), 200 (13), 173 (28), 116 (100). **EA**: Berechnet: C 25.01 %, H 4.20 %, N 29.16 %; Gefunden: C 24.91 %, H 4.05 %, N 28.98 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 152\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 257\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 25\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 144\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.40\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Dichlormethan): 0.50.

#### 4.10 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**)



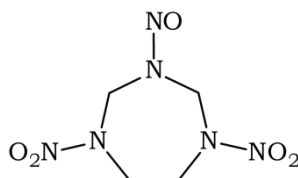
Die Synthese von 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) wurde nach der Methode von MYERS und WRIGHT<sup>[20]</sup> über die Darstellung von Methylen-*bis*-3,6-dinitro-1,3,6-triazacycloheptan vollzogen. Hierzu werden 2.75 g (1.83 mmol) Ethylenbisnitramin in 11 mL Formalin (37 %) auf 60 °C erwärmt und für 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden tropfenweise 4.9 mL konz. Ammoniak zur Reaktionsmischung gegeben, wobei die Temperatur unter 40 °C gehalten wird. Das Rohprodukt der Reaktion wird abdekantiert und in einem Mörser mit Eiswasser zerrieben, wobei 2.61 g (6.62 mmol, 80 %) Methylen-*bis*-3,6-dinitro-1,3,6-triazacycloheptan als farbloses feines Pulver verbleiben.

5 mL (120 mmol) rauchende Salpetersäure werden mittels eines Trockeneis-Isopropanol-Kältebades auf 0 °C temperiert und 2.01 g (5.10 mmol) Methylen-*bis*-3,6-dinitro-1,3,6-triazacycloheptan in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 2 °C und 4 °C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird für 90 Minuten bei einer Temperatur von 0 °C bis 4 °C gerührt, ehe sie auf 100 g Eiswasser gegeben wird und mit konzentrierten Ammoniak auf pH = 6 eingestellt wird. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, luftgetrocknet und über Kieselgel mit Diethyler/Aceton im Verhältnis 10:1 chromatographisch aufgereinigt. Man erhält 57 mg (0.24 mmol, 5 %) 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazepan (**11**) in Form eines farblosen Feststoffes. Als Nebenprodukt der Nitrolyse konnte 1,5-Dinitro-3-nitroso-1,3,5-triazepan anhand seiner <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzen, sowie durch röntgenographische Untersuchung belegt werden<sup>[38]</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 6.16 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>N), 4.45 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 63.0 (NCH<sub>2</sub>N), 49.0 (CH<sub>2</sub>C). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -29 (NO<sub>2</sub>), -30 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3088 (vw), 3070 (vw), 3048 (w), 3014 (vw), 3000 (vw), 2960 (vw), 2924 (w), 2854 (vw), 1588 (s), 1530 (s), 1516 (s), 1454 (m), 1424 (w), 1396 (m), 1384 (m), 1360 (w), 1344 (m), 1332 (s), 1308 (m), 1260 (vs), 1248 (s), 1220 (s), 1202 (m), 1154 (w),

1140 (w), 1100 (w), 1048 (w), 1038 (m), 964 (m), 928 (s), 866 (w), 826 (w), 800 (w), 756 (m), 732 (vw), 710 (m), 674 (w), 626 (w), 618 (vw), 608 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3088 (16), 3069 (10), 3048 (30), 3014 (58), 2999 (100), 2987 (100), 2963 (80), 2926 (20), 2900 (32), 1554 (14), 1524 (21), 1463 (25), 1426 (17), 1398 (31), 1385 (25), 1375 (23), 1360 (13), 1347 (24), 1305 (61), 1279 (31), 1254 (34), 1247 (32), 1221 (60), 1142 (6), 1102 (13), 1049 (16), 1035 (20), 973 (23), 935 (32), 916 (9), 884 (7), 868 (35), 829 (27), 802 (81), 766 (5), 711 (9), 678 (4), 629 (6), 606 (26), 580 (16), 508 (8), 478 (13), 441 (19), 411 (13), 353 (4), 284 (20), 229 (15). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 237 (9) [M + H], 221 (32), 203 (3), 175 (10), 163 (82), 130 (6), 100 (10), 78 (3), 70 (2). **EA**: Berechnet: C 20.34 %, H 3.41 %, N 35.59 %; Gefunden: C 21.75 %, H 3.60 %, N 34.95 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 248\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 6\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 192\text{ N}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.25\text{ J}$  (100–500  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O/Aceton: 10:1): 0.32.

### 1,5-Dinitro-3-nitroso-1,3,5-triazepan



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 6.31 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N), 5.79 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N) 4.48–4.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 63.7 (NCH<sub>2</sub>N), 59.7 (NCH<sub>2</sub>N), 49.5 (CH<sub>2</sub>C), , 47.0 (CH<sub>2</sub>C). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O/Aceton: 10:1): 0.46.

## Literatur

- [1] a) W. E. Bachmann, W. J. Horton, E. L. Jenner, N. W. Mac-Naughton and C. E. Maxwell, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3132-3134; b) W. J. Chute, A. F. McKay, R. H. Meen, G. S. Myers and G. F. Wright, *Can. J. Res., Sect. B* **1949**, 27B, 503-519.
- [2] S. Li, J. Wang, X. Meng, Z. Zhang and S. Cao, *Tuijin Jishu* **1995**, 16, 61-65.
- [3] J. E. Flanagan and J. C. Gray, *Ultra high-energy azide-containing gun propellants*, 1990-118407, 445357, **1991**.
- [4] Y. Oyumi and T. B. Brill, *Combust. Flame* **1987**, 67, 121-126.
- [5] Z. Liu, D. Zi, C. Wu and M. Zhang, *Binggong Xuebao* **1986**, 2, 20-29.
- [6] a) N. G. Ibragimov, M. A. Pechenkina, A. V. Koz'yakov and A. P. Talalaev, *Propellant*, 1999-114215, 2167137, **2001**; b) A. P. Denisyuk, Y. G. Shepelev, S. V. Yudaev and I. V. Kalashnikov, *Fiz. Goreniya Vzryva* **2005**, 41, 98-107; c) V. T. Fam, A. P. Denisyuk, D. L. Rusin and D. B. Vinogradov, *Int. Annu. Conf. ICT* **2007**, 38th, 107/101-107/107.
- [7] a) R. L. Simmons, *CPIA Publ.* **1999**, 691, 1-12; b) R. L. Simmons and C. M. Walsh, *Int. Annu. Conf. ICT* **2002**, 33rd, 46/41-46/48.
- [8] J. D. Martin, E. O. Hosey and S. K. Dawley, *Cyclic energetic nitramines desensitized with linear nitramines*, 2010-US30993, 2010120852, **2010**.
- [9] R. Boese, T. M. Klapoetke, P. Mayer and V. Verma, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, 31, 263-268.
- [10] a) T. K. Highsmith, J. M. Hanks, S. P. Velarde and J. C. Bottaro, *Process for the synthesis and recovery of nitramines*, 2002-US2459, 2002060881, **2002**; b) J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, M. A. Petrie and P. E. Penwell, *Energetic nitramine-linked azoles and hydroxylammonium salts as oxidizers, initiators, gas generators, propellants, and explosives*, 1999-414977, 6255512, **2001**.
- [11] T. M. Klapoetke, B. Krumm and F. X. Steemann, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, 34, 13-23.
- [12] I. F. Shishkov, N. I. Sadova, L. V. Vilkov and V. P. Ivshin, *Zh. Strukt. Khim.* **1982**, 23, 73-78.
- [13] a) A. H. Lamberton, C. Lindley, P. G. Owston and J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1641-1646; b) D. Woodcock, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1635-1638.
- [14] A. L. Fridman, L. O. Kon'shina and S. A. Petukhov, *Zh. Org. Khim.* **1975**, 11, 1187-1190.
- [15] J. Majer and J. Denkstein, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1966**, 31, 2547-2557.
- [16] A. N. Gafarov and G. T. Shakirova, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 58, 2001-2014.
- [17] I. A. Tishko, M. A. Ishchenko and V. D. Nikolaev, *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31, 1126-1127.
- [18] I. A. Tishko and M. A. Ishchenko, *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31, 1128-1130.

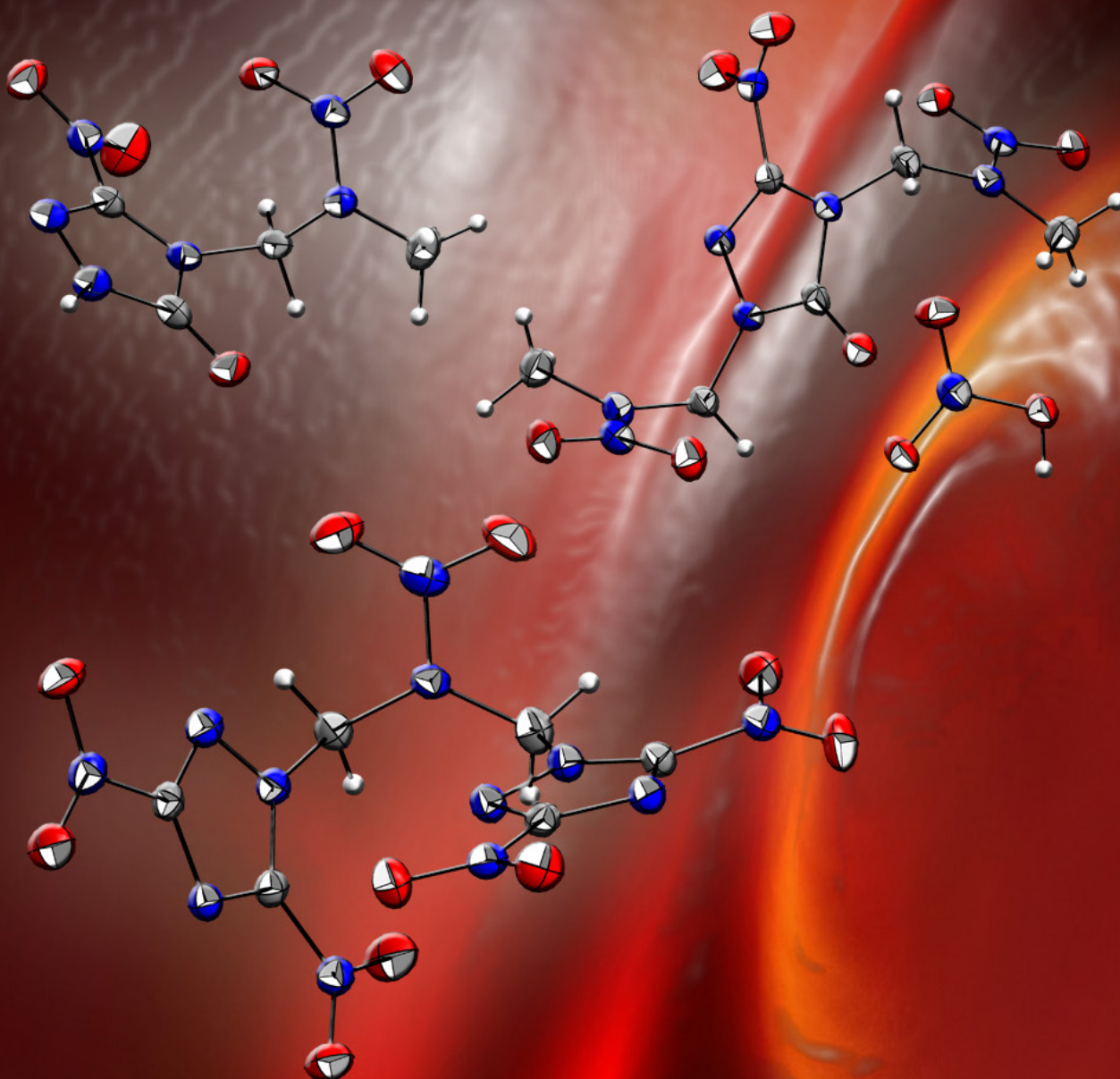
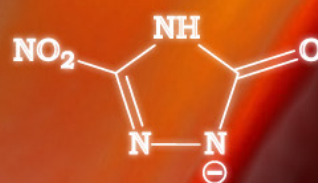
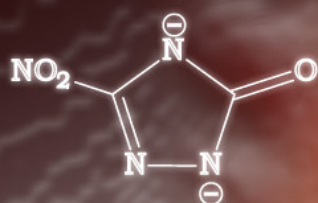
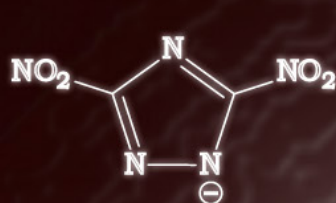
- [19] R. G. Gafurov, A. G. Korepin and L. T. Eremenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, 442-443.
- [20] G. S. Myers and G. F. Wright, *Can. J. Res., Sect. B* **1949**, 27B, 489-502.
- [21] E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao and C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* **1957**, 29, 916-918.
- [22] R. Infante-Castillo, L. Pacheco-Londono and S. P. Hernandez-Rivera, *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, 76A, 137-141.
- [23] Z. J. Fang, J. Chen and F. P. Li, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 314-316.
- [24] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [25] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [26] N. B. Bolotina, M. J. Hardie, R. L. Speer Jr and A. A. Pinkerton, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 808-814.
- [27] a) D. I. A. Millar, I. D. H. Oswald, C. Barry, D. J. Francis, W. G. Marshall, C. R. Pulham and A. S. Cumming, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, 46, 5662-5664; b) D. I. A. Millar, H. E. Maynard-Casely, A. K. Kleppe, W. G. Marshall, C. R. Pulham and A. S. Cumming, *CrystEngComm* **2010**, 12, 2524-2527.
- [28] R. W. Molt, T. Watson, V. F. Lotrich and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 884-890.
- [29] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.
- [30] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03, Vol.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [32] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532-6542.



- [33] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 445-458.
- [34] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [35] a) M. Suceska, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197-202; b) M. Suceska, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, *24*, 280-285; c) M. Suceska, *Mater. Sci. Forum* **2004**, *465-466*, 325-330.
- [36] C. W. Sauer and R. P. Follett, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2560-2561.
- [37] R. Rosher, *Organic azides*, 1969-851765, 3873579, **1975**.
- [38] M. Pickering, J. Rylance, R. W. H. Small and D. Stubley, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *B47*, 782-789.



# 1,2,4-Triazol und 1,2,4-Triazol-5-on Nitramine





## **1,2,4-Triazol und 1,2,4-Triazol-5-on** **Nitramine**

*Im Rahmen dieses Kapitels werden offenkettige Nitramine und offenkettige Ether ausgehend von den heterozyklischen Systemen NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on) und DNT (3,5-Dinitro-1,2,4-triazol) dargestellt und diese vollständig über diverse analytische Methoden charakterisiert. Die thermische Stabilität, sowie die Empfindlichkeit gegenüber äußerer Stimuli, wie Schlag, Reibung oder elektrostatischer Entladung wurden detailliert untersucht. Die Molekülstrukturen der alkylierten Systeme wurden über Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt und die Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstrukturen im Hinblick auf nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, sowie dipolare C–O- und N–O-Interaktionen diskutiert. Die hohe*

*Schlagempfindlichkeit von 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan wurde mittels Berechnung der elektrostatischen Moleküloberfläche für die röntgenographisch gefundene Konformation interpretiert. Durch Anwendung der quantenmechanischen CBS-4M Methode wurden die Standardbildungsenergien theoretisch ermittelt und diese unter Zuhilfenahme des EXPLO5 Codes zur Berechnung des Detonationsparameter verwendet. Während NTO-basierende Nitramine Leistungsparameter vergleichbar mit Nitroguanidin zeigen, sind 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl basierende offenkettigen Nitramine vergleichbar zu Hexogen oder im Fall von 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan diesem gar überlegen.*



## 1 Einleitung

Die Kombination von stickstoffreichen heterozyklischen Systemen mit Nitrogruppen als oxidierende Baugruppen stellt einen essentiellen Zugang zu hochenergetischen Materialien dar. Innerhalb der Klasse der 1,2,4-Triazol-5-on und 1,2,4-Triazol basierenden Explosivstoffe sind NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on), ANTA (5-Amino-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazol) sowie DNT (3,5-Dinitro-1*H*-1,2,4-triazol) als Vertreter insensitiver leistungsfähiger Substanzen exemplarisch zu nennen. Aufgrund ihrer geringen Empfindlichkeit gegenüber Initiierung finden sie jedoch in Reinsubstanz nur bedingt Verwendung für Primär-, Booster- oder Sprengladungen<sup>[1]</sup>.

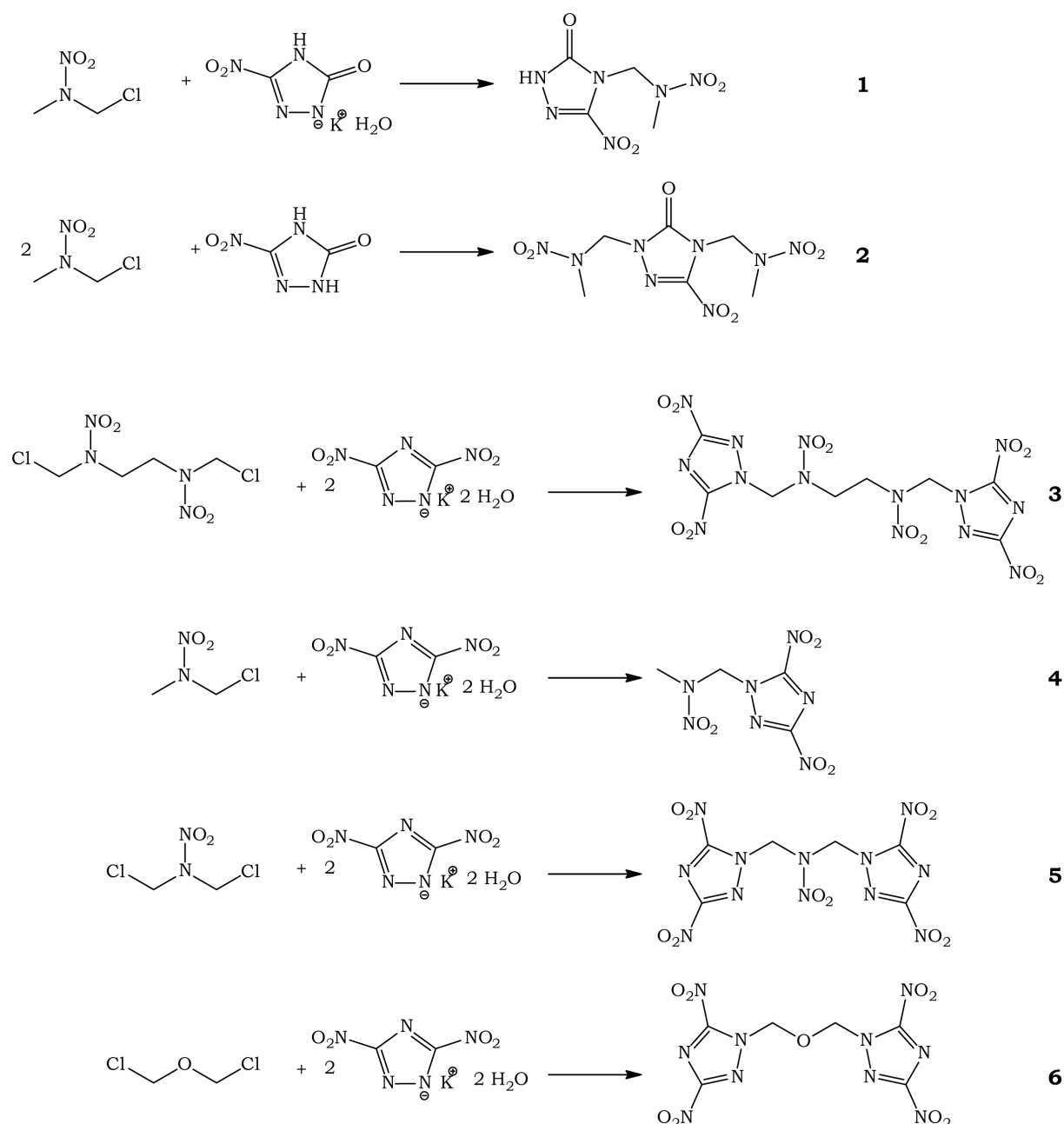
NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on) wurde aufgrund seiner Thermostabilität bis 273 °C, einer Schlagempfindlichkeit von 22 J, einer Materialdichte von 1.930 g cm<sup>-3</sup> und einer negativen Standardbildungsenthalpie von -101.1 kJ mol<sup>-1</sup> auf etwaige Anwendungen in Formulierungen untersucht, wozu SINGH et al. einen Überblick gibt<sup>[2]</sup>. Mit p*K*<sub>a</sub>-Werten von 3.76 bzw. 11.25 ist die Darstellung von stickstoffreichen Salzen<sup>[3]</sup> aber auch alkylierter Derivate möglich<sup>[4]</sup>, wobei die Methylierung je nach Reaktionsbedingungen an N1 (Überschuss von Alkali) oder an N4 (stöchiometrischer Umsatz) stattfindet<sup>[5]</sup>. Die Einführung einer Aminofunktion an den 1,2,4-Triazol-Zyklus führt zu ANTA (5-Amino-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazol), der mit einer Schlagempfindlichkeit von > 40 J und einer thermische Stabilität bis 227 °C ein insensitiver temperaturstabiler Explosivstoff ist. Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen Materialdichte beider gefundenen Modifikationen (1.819 g cm<sup>-3</sup> bzw. 1.730 g cm<sup>-3</sup>) resultieren jedoch niedrige Leistungsparameter<sup>[6]</sup>, welche einen möglichen Einsatz von ANTA deutlich einschränken. Die formale Oxidation der Aminfunktion zur Nitrogruppe führt zu DNT (3,5-Dinitro-1,2,4-triazol). Die Derivatisierung aller Kohlenstoffatome mit Nitrogruppen bedingt drastisch verbesserte Leistungsparameter. Jedoch ist aufgrund der extrem hygroskopischen Eigenschaften<sup>[7]</sup> eine Anwendung der freien Säuren nicht möglich. Mit einem p*K*<sub>a</sub>-Wert von -0.66<sup>[8]</sup> sind stickstoffreiche Salze<sup>[3]</sup> sowie alkylierte Derivate präparativ zugänglich<sup>[9]</sup>. Die chemische Stabilität dieser Alkyl-Derivate gegenüber nucleophilen Agenzien oder Basen ist Bestandteil diverser wissenschaftlicher Untersuchungen<sup>[10]</sup>. Unter basischen Reaktionsbedingungen werden unter Abspaltung von Nitrit sowohl NTO-basierende Derivate als auch Bistriazolyl-Systeme ausgebildet<sup>[11]</sup>.

Basierend auf den Studien von BOTTARO und HIGHSMITH<sup>[12]</sup> werden im Rahmen dieses Kapitels offenkettige Nitramine durch Umsetzung der entsprechenden Chloromethylnitramine mit Kalium-3,5-dinitro-1,2,4-triazolat durch nucleophile Substitutionsreaktionen dargestellt und diese bzgl. ihrer Eignung als hochenergetische Materialien untersucht. Desweiteren werden offenkettige Nitramine, basierend auf NTO, welche durch Alkylierung mit 1-Chloro-2-nitrazapropan zugänglich sind, charakterisiert.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Synthese Methylnitraminomethyl-substituierter 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) Derivate erfolgt für **1** aus dem Monokaliumsalz, welches durch stöchiometrische Umsetzung von NTO mit Kaliumhydroxid in Wasser als Monohydrat erhalten wird<sup>[13]</sup>. Für die zweifache Alkylierungsreaktion zu **2** wird in situ die dianionische Spezies mittels Triethylamin generiert. Um die zuvor diskutierten Nebenreaktionen unter Abspaltung von Nitrit zu vermeiden werden sämtliche Synthesen der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl substituierten Derivate **3–6** bei Raumtemperatur und streng stöchiometrischen Umsatz durchgeführt.



**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung von **1–6**.

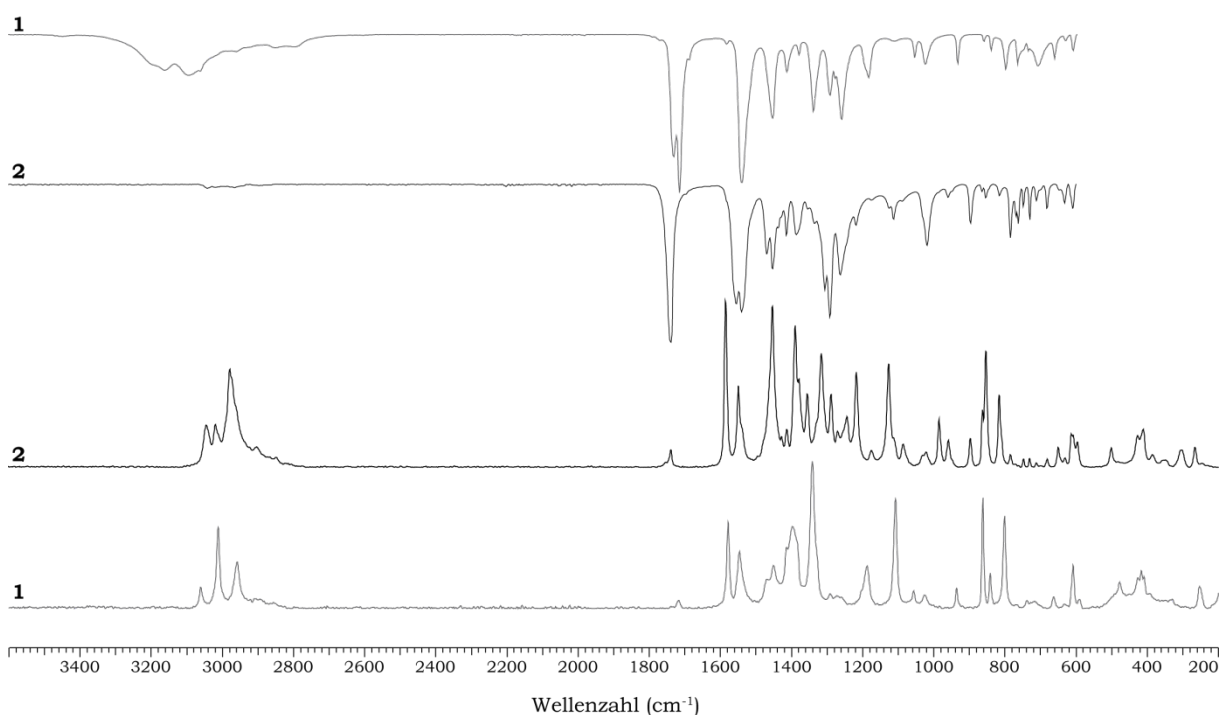


Analog zu HIGHSMITH<sup>[12c]</sup> wird zur Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Natriumbromid transhalogeniert. Die für **5** vorgeschlagene Synthese nach BOTTARO<sup>[12b]</sup> unter Verwendung einer abgeschmolzenen Ampulle bei 60 °C benötigt, obgleich besserer Ausbeute zusätzliche Aufreinigungsmethoden, auf die im Zuge der hier präsentierten Methode verzichtet werden kann. Alternativ zur beschriebenen Synthese von **6** kann die Darstellung durch Hydroxymethylierung in konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Wasserabspaltung nach PEVZNER<sup>[14]</sup> erfolgen.

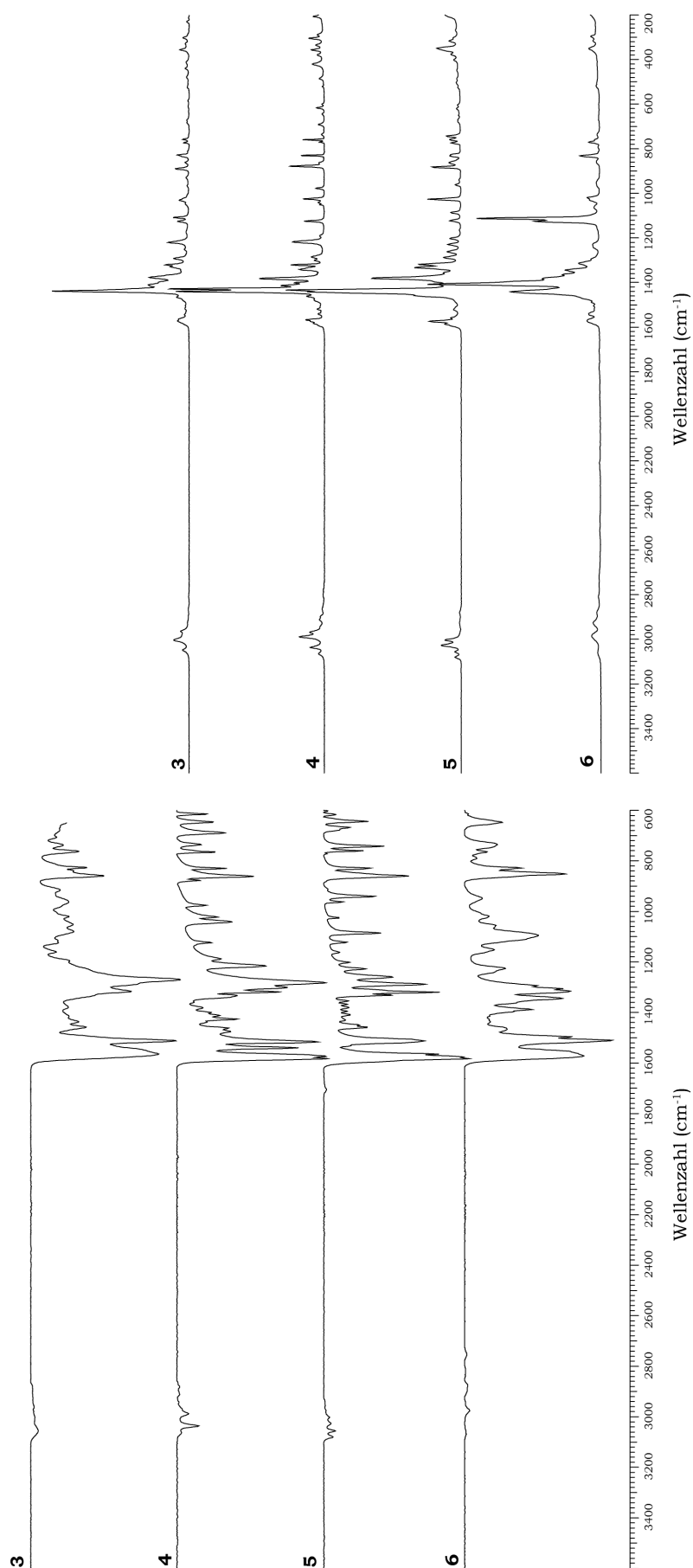
### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der dargestellten Substanzen wurden Infrarot-Spektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie RAMAN-Spektren durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die Schwingungsspektren der dargestellten Nitramine auf Basis von 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on sind in Abbildung 2 dargestellt, die der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl substituierten Nitramine in Abbildung 3 wiedergegeben.

Die N–H-Valenzschwingungen von **1** sind als breite IR-intensive Schwingungsbanden bei 3162 cm<sup>-1</sup> und 3094 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, während die C–H-Schwingungsbanden in den RAMAN-Spektren zwischen 3060–2856 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung treten. Durch Alkylierung beider N–H-Funktionen verschwinden für **2** die N–H-Schwingungsbanden. Zusätzlich treten neue Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 3044–2942 cm<sup>-1</sup> auf, welchen C–H-Valenzschwingungen zugrunde liegen. Eine charakteristische Schwingungsbande NTO-basierender Nitramine ist die C=O-Valenzschwingung zwischen 1739–1717 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 2:** RAMAN- (unten) und IR-Schwingungsspektren (oben) von **1** und **2**.



**Abbildung 3:** RAMAN- (oben) und IR-Schwingungsspektren (unten) der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl substituierten Nitramine **3–6**.

Bedingt durch die Lactamstruktur von **1** ist die C=O-Schwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, während für **2** aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des 2-Nitrazapropyl Restes mehr Energie für die Schwingung notwendig ist. Die asymmetrische N-NO<sub>2</sub>-Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  ist als RAMAN-intensive Schwingungsbande bei 1586 cm<sup>-1</sup> bzw. 1578 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, während die asymmetrischen Streckschwingung der C-NO<sub>2</sub>-Funktion als Schwingungsbanden bei 1554–1540 cm<sup>-1</sup> auftreten. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_s(\text{NO}_2)$  der C-NO<sub>2</sub>-Funktion wird bei 1354–1340 cm<sup>-1</sup> gefunden, während die symmetrische N-NO<sub>2</sub>-Streckschwingung für **1** in Form zweier Schwingungsbanden bei 1292 cm<sup>-1</sup> und 1260 cm<sup>-1</sup> bzw. für **2** in Form dreier Schwingungsbanden bei 1306 cm<sup>-1</sup>, 1292 cm<sup>-1</sup> und 1262 cm<sup>-1</sup> zu beobachten ist.

Im Falle der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl substituierten Derivate sind die C-H-Valenzschwingungen als Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 3080–2880 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  der N-NO<sub>2</sub>-Funktion ist zwischen 1582–1565 cm<sup>-1</sup> als IR-intensive Schwingungsbande zu erkennen. Die asymmetrische Streckschwingung der C-NO<sub>2</sub>-Funktion erscheint, wie anhand des Schwingungsspektrums von **6** ersichtlich ist, im identischen Wellenzahlbereich, wobei zusätzliche Schwingungsbanden zwischen 1540–1496 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden konnten. Nach MELNIKOVA<sup>[15]</sup> sind die RAMAN-intensiven Schwingungsbanden bei 1440 cm<sup>-1</sup> und 1380 cm<sup>-1</sup> gekoppelte Streck- und Biegeschwingungen der ONC- bzw. NCN-Einheiten, welche für Nitro-1,2,4-triazol-Derivate charakteristisch ist. Die symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_s(\text{NO}_2)$  der C-NO<sub>2</sub>-Gruppen konnten zwischen 1334–1306 cm<sup>-1</sup> gefunden werden, während die analogen N-NO<sub>2</sub>-Schwingungen zwischen 1300–1260 cm<sup>-1</sup> als IR-intensive Schwingungsbanden zu beobachten sind. Die Schwingungsbande bei 1112 cm<sup>-1</sup> konnte für **6** als C-O-Streckschwingung identifiziert werden.

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- sowie <sup>14</sup>N-NMR Spektren an den Instrumenten JEOL EX 400 bzw. JEOL Eclipse 400 gemessen. Als Lösemittel wurde D<sub>6</sub>-Aceton verwendet, wobei die chemischen Verschiebungen in Tabelle 1 bzw. Tabelle 2 relativ zu TMS in ppm angegeben sind.

**Tabelle 1:** <sup>1</sup>H-Resonanzen der untersuchten HE **1–6**

$\delta/\text{ppm}$	N-H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>1</b>	12.00	6.02	3.57
<b>2</b>		6.03	5.90
<b>3</b>		6.92	4.57
<b>4</b>		6.81	3.65
<b>5</b>		7.14	
<b>6</b>		6.65	

Die hohe Azidität der N-H-Lactamfunktion wird für **1** durch eine breite Resonanz bei 12.00 ppm bestätigt. Die Methylenprotonen sind im Falle der 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on substituierten Nitramine bei 6.03 ppm für die N4 Alkylierung und bei 5.90 ppm für die N1-Alkylierung zu beobachten. Verglichen hierzu sind die Resonanzen der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl substituierten Derivate Richtung Tieffeld verschoben und erscheinen zwischen 6.65 ppm für **6** und 7.14 ppm für **5**. Ein analoger Trend ist für Methylprotonen zu beobachten, wobei dieser aufgrund der größeren Distanz zum Heterozyklus weniger stark ausgeprägt ist. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Heterozyklen sind für die Carbonylfunktion mit geringer Halbwertsbreite bei 152.8 ppm und 151.8 ppm zu beobachten, während die quartären Kohlenstoffe mit Nitrofunktion aufgrund der Kopplung zum Stickstoff als breite Resonanzen in Erscheinung treten. Im Falle der 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on substituierten Nitramine **1** und **2** sind die Resonanzen mit 146.2 ppm und 145.3 ppm deutlich hochfeldverschoben, während für die 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol substituierten Nitramine **3–6** 158.0 ppm und 151.2 ppm als charakteristische chemische Verschiebungen identifiziert werden können. Die Resonanzen der Methylenkohlenstoffe erscheinen für **1** und **2** zwischen 58.0–60.3 ppm, während durch die stärker elektronenziehende Wirkung des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten die chemischen Verschiebungen zwischen 65.6–67.0 ppm beobachtet werden können. Analog zu den  $^1\text{H}$ -Experimenten erscheinen die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der terminalen Methylfunktion in einem engen Resonanzfenster zwischen 38.3–39.6 ppm.

**Tabelle 2:**  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der untersuchten HE **1–6**

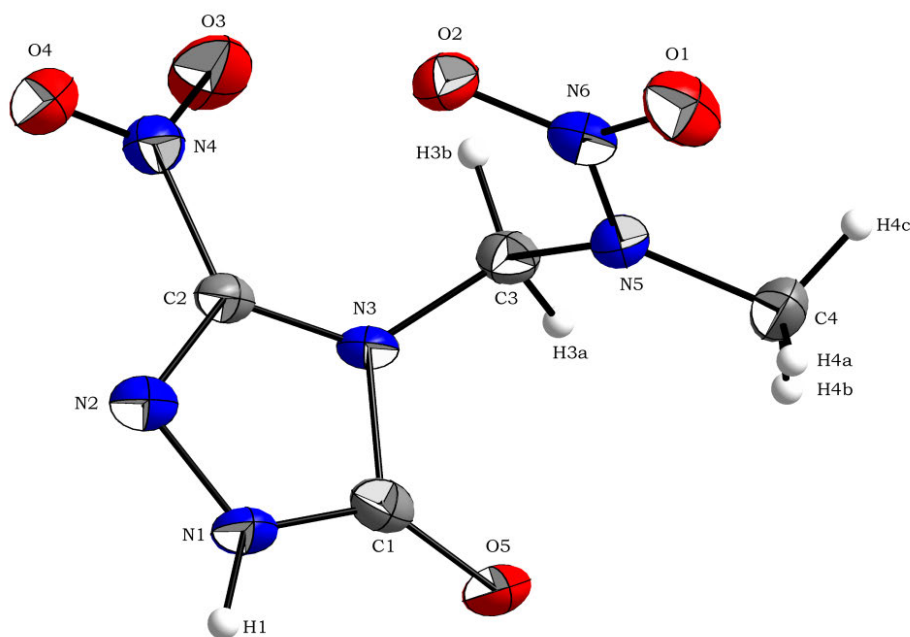
	CO	CNO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>1</b>	152.8	146.2	58.0	39.6
<b>2</b>	151.8	145.3	60.3, 58.4	39.8, 38.3
<b>3</b>		158.1, 151.3	67.0, 50.8	
<b>4</b>		158.0, 151.2	67.0	39.0
<b>5</b>		158.0, 151.2	65.6	
<b>6</b>		158.0, 151.2	82.9	

Eine Charakterisierung der dargestellten Substanzen durch  $^{14}\text{N}$ -Experimente ist aufgrund der Ähnlichkeiten der Nitro-Verschiebungen nicht möglich. Ebenso konnte eine Untersuchung *via*  $^{15}\text{N}$ -Spektroskopie aufgrund der zu geringen Löslichkeit der dargestellten Substanzen in gängigen organischen Lösemitteln nicht durchgeführt werden.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazapropan (1)

Für die Röntgenstrukturanalyse von **1** konnten geeignete Einkristalle durch Diffusionskristallisation aus dem System Aceton-Dichlormethan gewonnen werden. 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazapropan (**1**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.721 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 5 wiedergegeben.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur von 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazapropan (**1**) Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N5–N6 1.340(2), N1–N2 1.370(2), C1–O5 1.214(3), C2–N4 1.457(3), C1–N1 1.358(3), C1–N3 1.400(3), C2–N2 1.293(3), C2–N3 1.351(3), C3–N3 1.462(3), C3–N5 1.449(3), C4–N5 1.458(3).

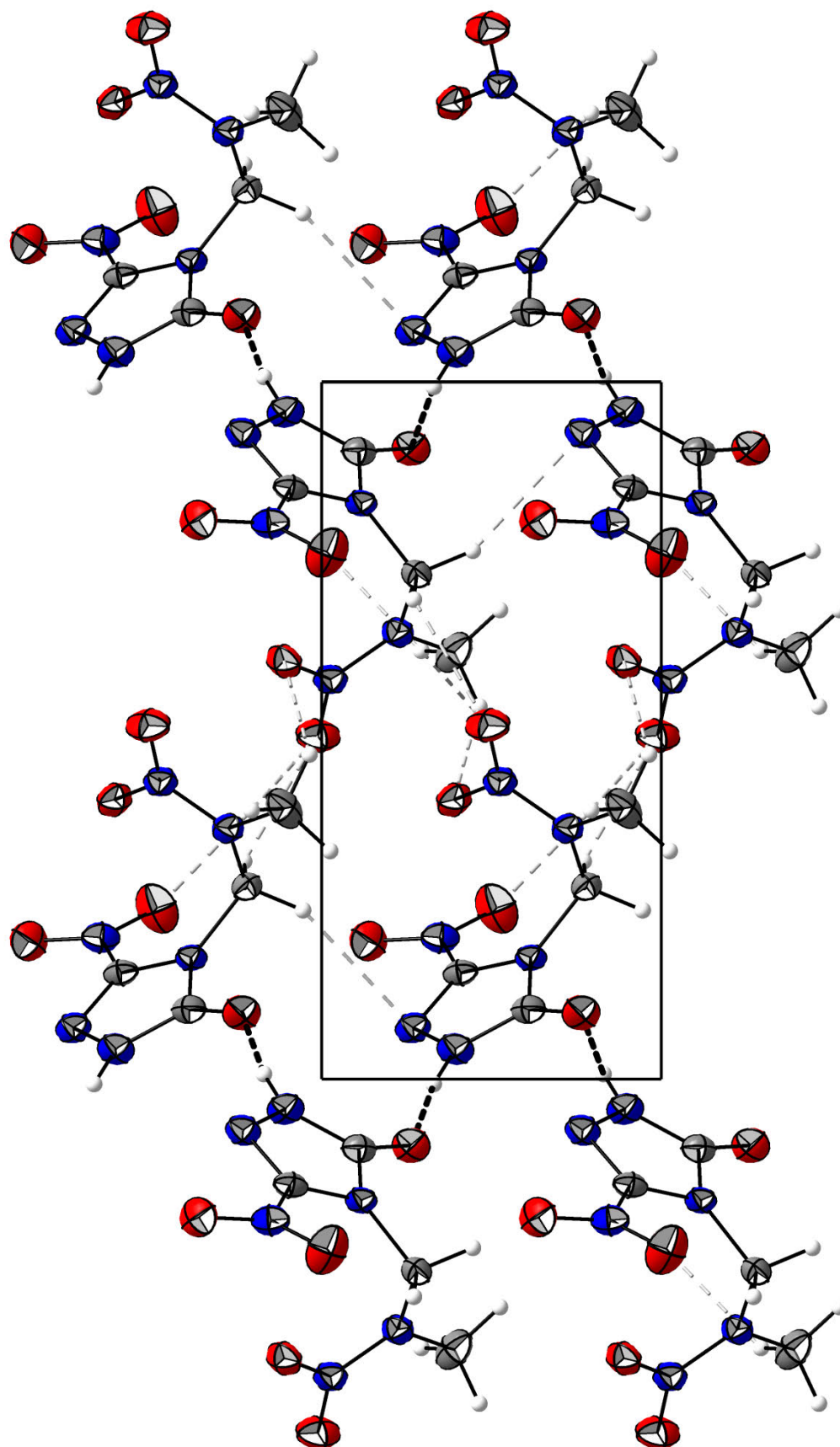
Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird mit  $1.340(2) \text{ Å}$  deutlich kürzer gefunden als die N–N-Bindungslänge im Triazolonring mit  $1.370(2) \text{ Å}$ . Die Struktur des Aminstickstoffs N5 ist annähernd planar, wobei die Bindungswinkelsumme  $359.2^\circ$  beträgt und der Aminobiegewinkel mit  $9.4^\circ$  bestimmt wurde. Verglichen mit der von ALLEN angegebenen C–O-Bindungslänge für  $\gamma$ -Lactam-Systeme ( $1.235 \text{ Å}$ )<sup>[16]</sup> wird die C–O-Bindungslänge mit  $1.214(3) \text{ Å}$  kürzer gefunden, was auf eine stark elektronenziehende Wirkung des 2-Nitrazapropyl-Restes zurückzuführen ist. Die C–N-Bindungslänge zur Nitrofunktion beträgt  $1.457(3) \text{ Å}$  und ist gegenüber den weiteren C–N-Bindungslängen im Triazolon mit  $1.293(3) \text{ Å}$ – $1.400(3) \text{ Å}$  deutlich verlängert. Die signifikanten Bindungslängenunterschiede verdeutlichen die Lokalisierung der Doppelbindungsanteile im Ring. Analog zu  $\beta$ -NTO<sup>[17]</sup> wird die C2–N2-Bindungslänge mit  $1.293(3) \text{ Å}$  am kürzesten gefunden, während durch die Alkylierung die C1–N3-Bindungslänge mit  $1.400(3) \text{ Å}$  gegenüber  $1.378(2) \text{ Å}$  in  $\beta$ -NTO<sup>[17]</sup> signifikant länger ist. Die C–N-Bindungslängen der Alkylnitraminkette liegen zwischen

1.449(3)–1.462(3) Å, wobei die dem Triazolonring zugewandte Bindungslänge am längsten gefunden wird. Die Verdrehung der C–NO<sub>2</sub>-Funktion relativ zur Triazolonebene ist gegenüber dem annähernd planaren NTO mit 20.4° deutlich erweitert und ein Resultat der Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **1**. Aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des 2-Nitrazapropyl-Restes müssen bei der Diskussion der zwischenmolekularen Wechselwirkungen nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H⋯O und C–H⋯N berücksichtigt werden. Zusätzlich existieren hochgradig gerichtete dipolare Wechselwirkungen der Art N–O und C–O. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen für **1** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **1**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N1–H1⋯O5	0.930 Å	1.841 Å	2.755 Å	166.87°	–0.879 Å inter
C4–H4a⋯O3	0.996 Å	2.531 Å	3.318 Å	138.77°	–0.189 Å inter
C4–H4a⋯O1	0.963 Å	2.542 Å	3.060 Å	113.77°	–0.178 Å inter
C3–H3b⋯O1	0.996 Å	2.545 Å	3.279 Å	130.39°	–0.175 Å inter
C3–H3a⋯N2	1.003 Å	2.621 Å	3.535 Å	151.43°	–0.129 Å inter
C4–H4c⋯O2	0.987 Å	2.600 Å	3.282 Å	126.25°	–0.120 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N4–O2	2.935 Å intra
				N6–O2	2.970 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C2–O2	2.869 Å intra

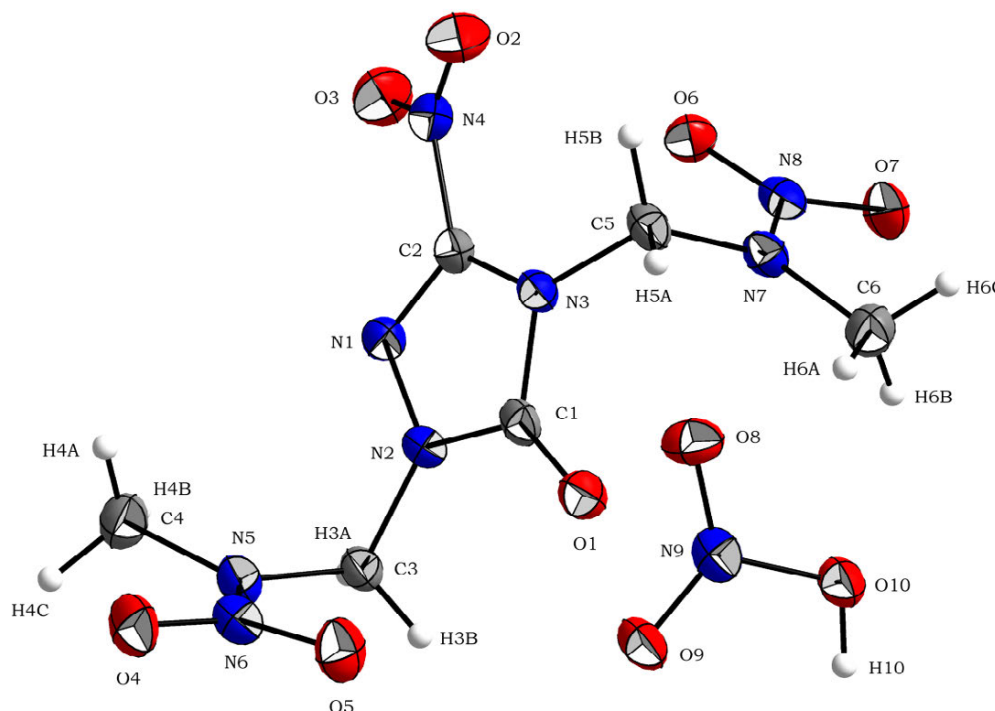
Ausschlaggebend für die Anordnung von **1** innerhalb der Kristallstruktur ist eine intermolekulare klassische Wasserstoffbrückenbindung zwischen azider N–H-Funktion und dem Sauerstoff der γ-Lactameinheit, welche eine bandartige Anordnung von **1** bedingt. Während zwischen den Bändern nur schwache attraktive Wechselwirkungen der terminalen Methylfunktion mit beiden Nitrofunktionen existieren, wirkt innerhalb eines Bandes die nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung C3–H3a⋯N2. Die verhältnismäßig starke Verdrehung der C–NO<sub>2</sub>-Funktion ist eine Konsequenz der intramolekular ausgebildeten dipolaren C–O- und N–O-Kontakte von O2 zur C2–N4 Bindung wobei die Kontaktabstände beider Interaktionen signifikant kürzer als die Summe ihrer VAN DER WAALS Radien sind. Die dipolare Wechselwirkung N6–O2 wirkt zwischen den Nitramin-Einheiten und ist zwischen den ausgebildeten Bändern wirksam.



**Abbildung 5:** Erweiterte Kristallstruktur von 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazopropan (**1**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...O sind als schwarz gebrochen Bindungsstriche hervorgehoben, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen dargestellt.

### 2.2.2 2,4-Bis((methyl(nitro)amino)methyl)-3-nitro-1,2,4-triazol-5-on · HNO<sub>3</sub> (2 · HNO<sub>3</sub>)

Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Charakterisierung von **2** konnten aus 2N Sapleteräure bei Raumtemperatur erhalten werden. 2,4-Bis((methyl(nitro)-amino)methyl)-3-nitro-1,2,4-triazol-5-on · HNO<sub>3</sub> (**2** · HNO<sub>3</sub>) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*2(1) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle bei einer Dichte von 1.721 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **2** · HNO<sub>3</sub> ist in Abbildung 6 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 7 wiedergegeben.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur von 2,4-Bis((methyl(nitro)-amino)methyl)-3-nitro-1,2,4-triazol-5-on · HNO<sub>3</sub> (**2** · HNO<sub>3</sub>). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N5–N6 1.346(3), N7–N8 1.344(3), N1–N2 1.376(2), C1–O1 1.230(3), C2–N4 1.458(3), C1–N2 1.363(3), C1–N3 1.391(3), C2–N1 1.282(3), C2–N3 1.366(3), C3–N2 1.464(3), C5–N3 1.473(3), C3–N5 1.440(3), C5–N7 1.444(3), C4–N5 1.459(3), C6–N7 1.458(3), N9–O10 1.357(2), N9–O8 1.211(2), N9–O9 1.217(2), N4–O2 1.213(3), N4–O3 1.224(3), N6–O4 1.234(2), N6–O5 1.236(2), N8–O6 1.245(2), N8–O7 1.227(2).

Die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktionen sind mit 1.344(3) Å bzw. 1.346(3) Å im Rahmen der experimentellen Standardabweichung identisch und im Vergleich zur N–N-Bindungslänge des Triazolonsrings mit 1.376(2) Å deutlich verkürzt. Die Struktur der Aminstickstoffe ist annähernd planar, wobei die Bindungswinkelsummen mit 358.0° und 359.8°, sowie die Aminobiegewinkel mit 14.5° bzw. 4.2° bestimmt wurden. Die von ALLEN<sup>[16]</sup> angegebene C–O-Bindungslänge für  $\gamma$ -Lactamsysteme des Typs C–N(–C)–C=O von 1.225 Å entspricht der experimentell gefundenen Bindungslänge von 1.230(3) Å. Die C–N-Bindungslänge zur Nitrofunktion wird mit 1.458(3) Å gefunden, wobei die Verdrehung relativ zur Triazolonebene 26.1(2)° beträgt. Die C–N-Bindungslängen des Triazolons zeigen analog zu  $\beta$ -NTO<sup>[17]</sup> und **1** die gleichen Bindungslängentrends, wobei C2–N1 mit 1.282(3) Å am kürzesten und C1–N3 mit 1.391(3) Å am längsten gefunden wird. Die C–N–

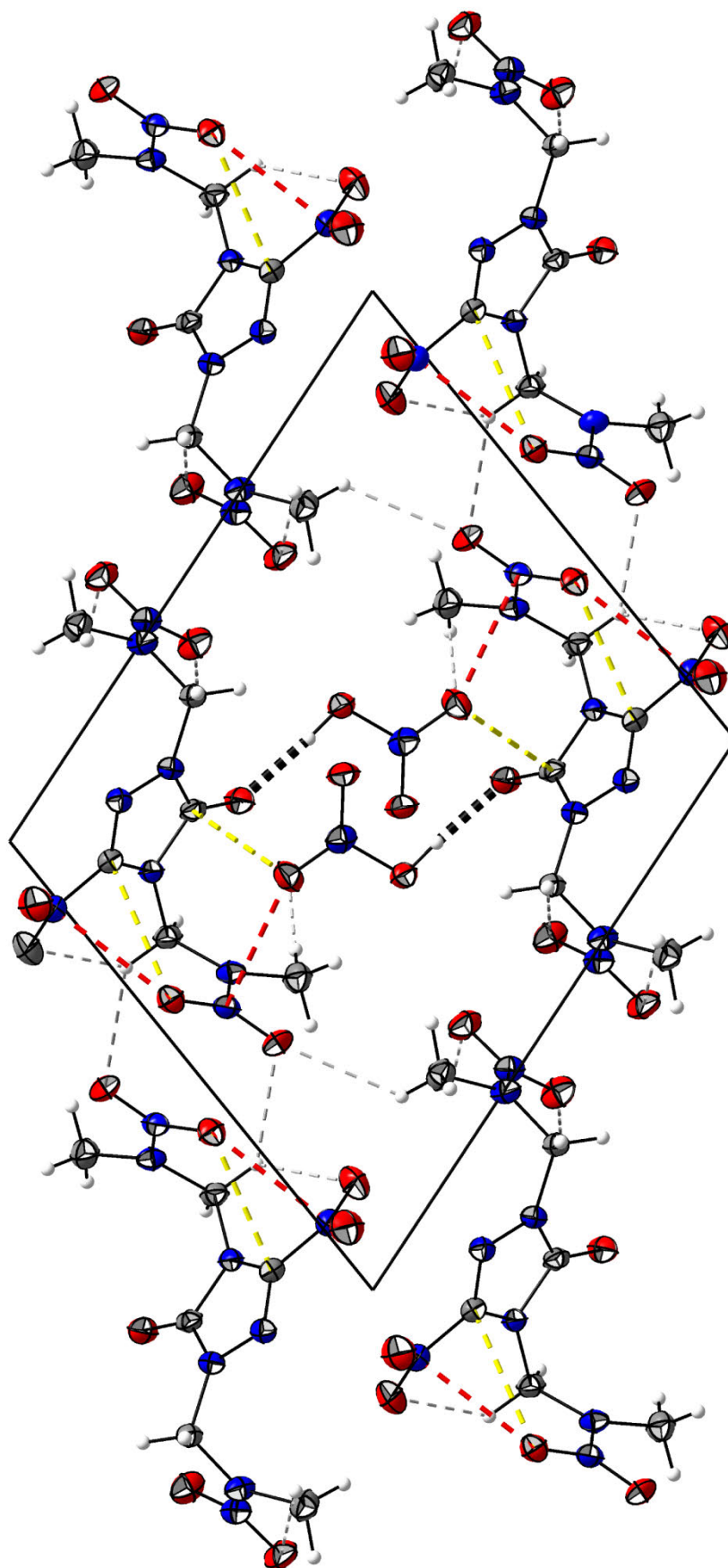


Bindungslängen innerhalb der Alkylnitraminkette liegen zwischen 1.440(3)–1.473(3) Å, wobei die dem Triazolon zugewandten Bindungslängen am längsten gefunden werden. Bedingt durch die erhöhte Azidität der Methylenprotonen müssen bei der Diskussion der Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **2** · HNO<sub>3</sub> nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H···O berücksichtigt werden. Desweiteren existieren hochgradig gerichtete dipolare Wechselwirkungen der Art N–O und C–O. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **2** · HNO<sub>3</sub>

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C5–H5b···O2	0.971 Å	2.367 Å	3.013 Å	123.42°	–0.353 Å intra
O10–H10···O1	0.870 Å	1.747 Å	2.616 Å	176.35°	–0.973 Å inter
C3–H3b···O5	1.004 Å	2.364 Å	3.320 Å	158.83°	–0.356 Å inter
C5–H5b···O7	0.971 Å	2.440 Å	3.175 Å	132.20°	–0.280 Å inter
C6–H6a···O8	0.878 Å	2.491 Å	3.368 Å	176.66°	–0.229 Å inter
C4–H4a···O7	0.940 Å	2.534 Å	3.137 Å	122.13°	–0.186 Å inter
C4–H4b···O4	0.910 Å	2.635 Å	3.349 Å	135.91°	–0.085 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N4–O6	2.776 Å intra
				N8–O8	2.850 Å inter
				N7–O8	2.939 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C2–O6	2.864 Å intra
				C1–O8	2.891 Å inter
				C2–O3	3.075 Å inter

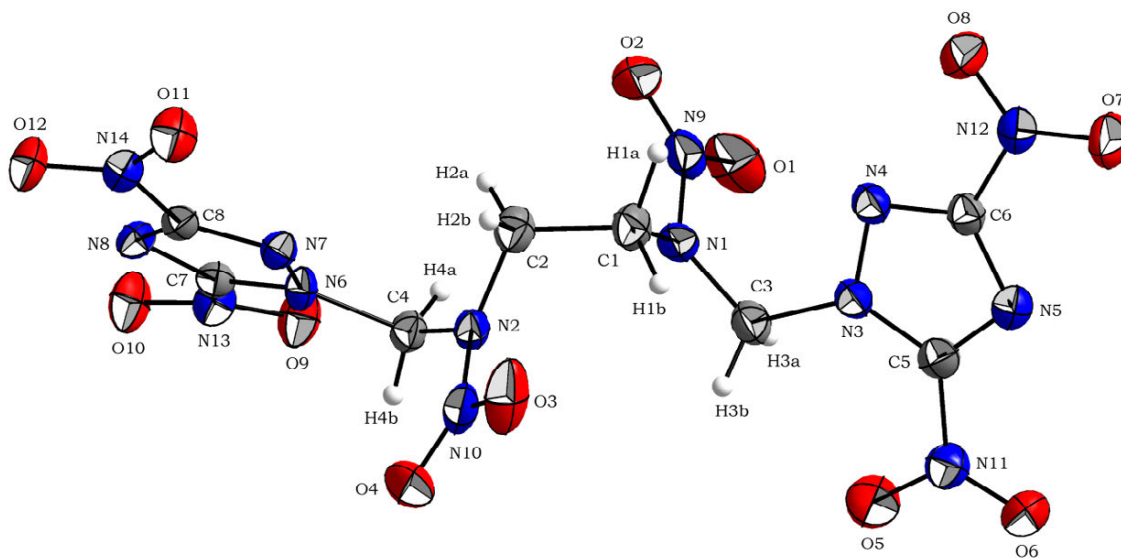
Die Anordnung innerhalb der Kristallstruktur wird durch Interaktionen mit der cokristallin vorliegenden Salpetersäure bestimmt. Neben der klassischen Wasserstoffbrückenbindung O10–H10···O1 vermitteln hochgradig gerichtete dipolare Wechselwirkungen zwischen den Molekülschichten von **2**. Über den Sauerstoff O8 der Salpetersäure wird sowohl der dipolare C–O-Kontakt zur Carbonyleinheit mit 2.891 Å, als auch der dipolare N–O-Kontakt zur Nitraminfunktion mit 2.850 Å ausgebildet, wobei die Kontaktabstände hierfür deutlich unter der Summe der entsprechenden VAN DER WAALS Radien liegen. Desweiteren wird zwischen terminaler Methylfunktion und O8 der Salpetersäure die nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen C6–H6a···O8 gefunden. Neben den diskutierten Wechselwirkungen zur Salpetersäure existieren zwischen den Moleküleinheiten von **2**, wenngleich deutlich schwächer, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den aziden Methylenprotonen und den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion. Desweiteren konnten diverse intramolekulare Kontakte identifiziert werden die mit der Nitrofunktion des Triazolons ausgebildet werden und so analog zu **1** als Ursache der Verdrehung relativ zur Triazolonebene angesehen werden können.



**Abbildung 7:** Kristallstruktur von **2 · HNO<sub>3</sub>** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, Klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H...O sind schwarz gebrochen hervorgehoben, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen dargestellt. Ausgewählte dipolare N-O-Kontakte sind rot gebrochen dargestellt, C-O-Kontakte sind gelb gebrochen dargestellt.

### 2.2.3 1,6-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (3)

Durch Diffusionskristallisation mittels Diethylether in eine Aceton Lösung von **3** konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. 1,6-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (**3**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.794 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **3** zeigt annähernd  $C_2$ -Symmetrie und ist in Abbildung 8 dargestellt, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 9 wiedergegeben.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von 1,6-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (**3**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N9 1.396(3), N2–N10 1.372(3), N3–N4 1.346(3), N6–N7 1.350(3), C5–N11 1.446(3), C6–N12 1.444(3), C7–N13 1.454(3), C8–N14 1.460(3), C5–N3 1.349(4), C5–N5 1.304(3), C6–N4 1.322(3), C6–N5 1.334(3), C7–N6 1.341(3), C7–N8 1.308(3), C8–N7 1.318(3), C8–N8 1.331(3), C3–N1 1.411(4), C3–N3 1.515(3), C4–N2 1.411(3), C4–N6 1.514(3), C1–N1 1.455(4), C2–N2 1.469(3), C1–C2 1.506(4).

Die N–N-Bindungslängen zur Nitraminfunktion werden mit  $1.396(3) \text{ Å}$  bzw.  $1.372(3) \text{ Å}$  gefunden und sind im Vergleich zu den N–N-Bindungslängen des Triazols mit  $1.346(3) \text{ Å}$  und  $1.350(3) \text{ Å}$  deutlich verlängert. Die Struktur der Aminstickstoffe zeigt deutliche Abweichungen von der idealen Planarität, wobei die Bindungswinkelsummen mit  $354.4^\circ$  und  $355.6^\circ$  bestimmt wurden und die Aminobiegewinkel  $24.4^\circ$  bzw.  $21.1^\circ$  betragen. Die C–N-Bindungslängen der triazolgebunden Nitrofunktionen liegen zwischen  $1.444(3)$ – $1.460(3) \text{ Å}$ , wobei die Torsionswinkel relativ zur Triazolebene zwischen  $3.5(2)$ – $15.9(1)^\circ$  liegen. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des Triazols werden mit  $1.304(3)$ – $1.349(4) \text{ Å}$  gefunden und verdeutlichen die Lokalisierung der Doppelbindungsanteile zwischen 4- und 5-Position. Verglichen hierzu sind die C–N-Bindungslängen innerhalb der Alkylnitraminkette deutlich länger und liegen zwischen  $1.411(4)$ – $1.515(3) \text{ Å}$ . Analog zu den beschriebenen Systemen **1** und **2** werden die C–N-Bindungslängen zum 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl-Substituenten am längsten gefunden. Die Anordnung von **3** innerhalb der Kristallstruktur ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen der Art  $\text{C–H}\cdots\text{O}$ , sowie  $\text{C–H}\cdots\text{N}$  geprägt, welche aufgrund der erhöhten Azidität der Methylenprotonen

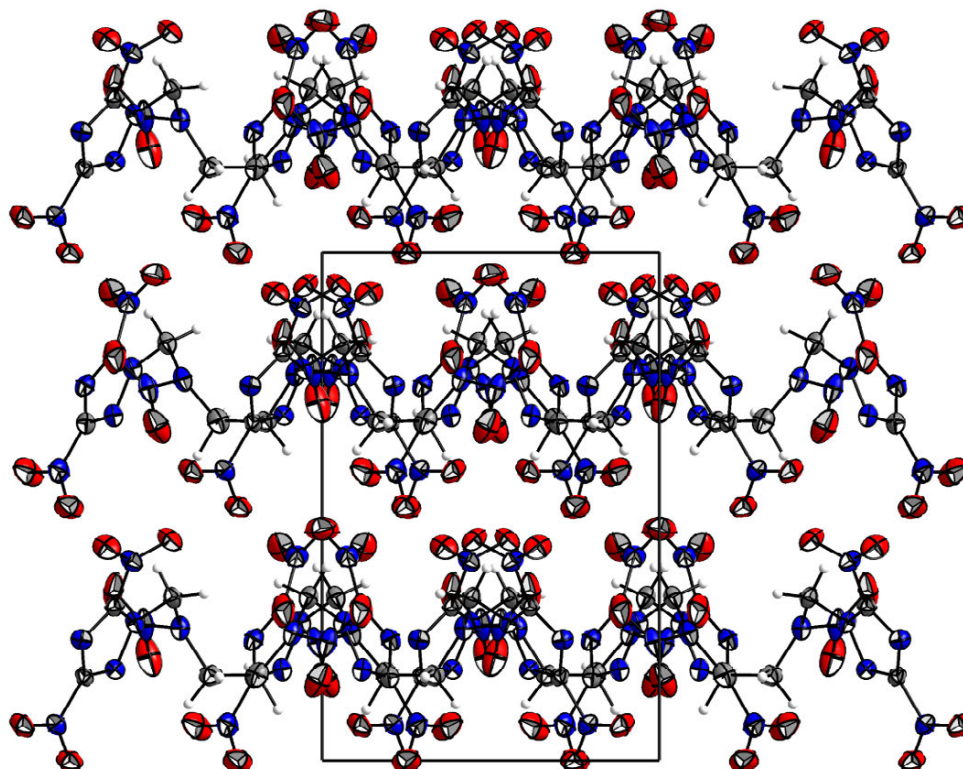
berücksichtigt werden müssen. Zusätzlich existieren hochgradig gerichtete dipolare N–O- und C–O-Interaktionen. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **3**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C2–H2b⋯O5	0.984 Å	2.332 Å	3.300 Å	167.15°	–0.388 Å inter
C1–H1a⋯O9	1.062 Å	2.441 Å	3.412 Å	151.49°	–0.279 Å inter
C3–H3b⋯O10	0.942 Å	2.496 Å	3.438 Å	178.80°	–0.224 Å inter
C4–H4a⋯O6	0.933 Å	2.517 Å	3.395 Å	156.89°	–0.203 Å inter
C1–H1b⋯N8	0.938 Å	2.578 Å	3.515 Å	177.15°	–0.172 Å inter
C3–H3b⋯O11	0.942 Å	2.616 Å	3.121 Å	114.07°	–0.104 Å inter
C4–H4a⋯N5	0.933 Å	2.673 Å	3.414 Å	136.77°	–0.077 Å inter
C4–H4b⋯O12	0.871 Å	2.669 Å	3.321 Å	132.51°	–0.051 Å inter
C2–H2a⋯O2	0.923 Å	2.602 Å	3.041 Å	109.76°	–0.118 Å intra
C1–H1b⋯O3	0.938 Å	2.630 Å	3.075 Å	109.68°	–0.090 Å intra
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N13–O8	2.768 Å inter
				N14–O2	2.867 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C6–O3	2.947 Å inter
				C7–O8	3.043 Å inter
				C6–O12	3.082 Å inter

Die dipolare Konformation von **3** führt zu nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen der zentralen Methylenprotonen mit den Sauerstoffen der Nitrogruppen des Dinitrotriazols an 5-Position. Da die Azidität der zentralen Methylenprotonen niedriger einzuschätzen ist, als die der direkt an den 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl gebundenen Methylenprotonen, kann die identifizierte Interaktion ebenso durch elektrostatische Natur beschrieben werden. Die endständigen Methylenprotonen zeigen diverse intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrogruppen des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten, als auch zu Triazolstickstoff in 4-Position. Desweiteren konnten für die zentralen Methylenprotonen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion identifiziert werden.

Zusätzlich zu den beschriebenen nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen existieren starke dipolare N–O- und C–O-Wechselwirkungen. Die Sauerstoffatome O8 und O12 der Nitrogruppen des Triazols zeigen hochgerichtete Kontakte zu N13, C7 und C6, wobei die Kontaktabstände hierfür signifikant kürzer gefunden werden als die Summe der entsprechenden VAN DER WAALS Radien. Ferner zeigen die Sauerstoffatome O2 und O3 der Nitrogruppen des Nitramins dipolare Wechselwirkungen, welche den oben aufgeführten Kriterien entsprechen.

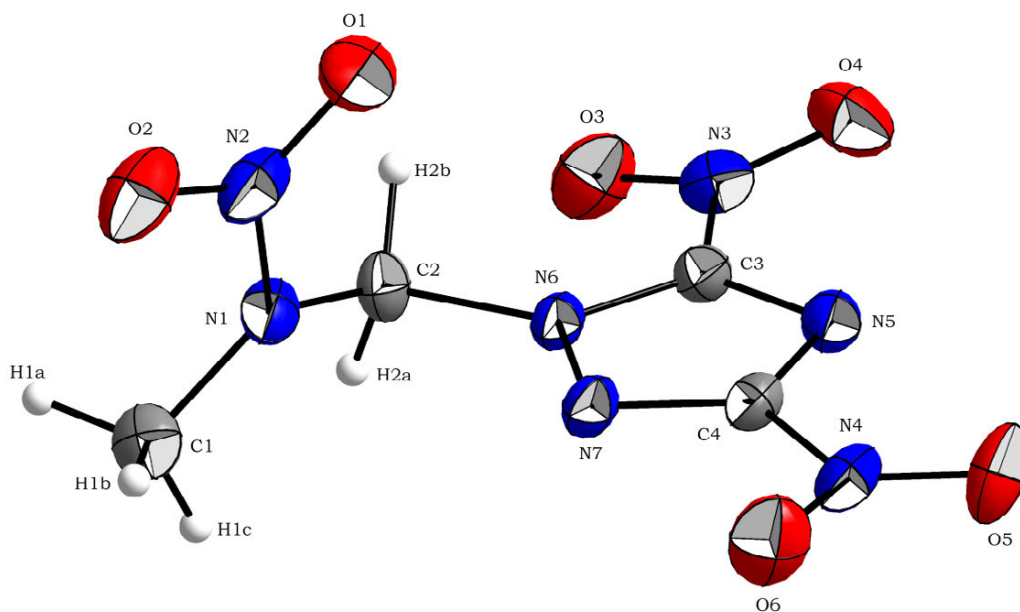


**Abbildung 9:** Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

#### 2.2.4 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**4**)

Geeignete Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusionkristallisation aus einer Lösung von **4** in Aceton mittels Dichlormethan erhalten werden. 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**4**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P2*(1) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.778 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 10, die Kristallstruktur in Abbildung 11 wiedergegeben.

Verglichen mit **3** werden die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktion mit  $1.353(3) \text{ Å}$  deutlich kürzer gefunden. Die Struktur des Aminstickstoffes zeigt deutliche Abweichungen von der Planarität, wobei die Bindungswinkelsumme mit  $357.6^\circ$  bestimmt wurde und der Aminobiegewinkel  $13.3(1)^\circ$  beträgt. Die C–N-Bindungslängen der Nitrofunktionen des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten betragen  $1.451(3) \text{ Å}$  und  $1.460(3) \text{ Å}$ , womit sie gegenüber den C–N-Bindungslängen des Triazolrings, welche zwischen  $1.312(3)$ – $1.348(4) \text{ Å}$  liegen, deutlich verlängert sind. Analog zu den bereits diskutierten Systemen wird innerhalb der C–N-Bindungslängen der Alkylnitraminkette die dem Triazolring zugewandte Bindung mit  $1.494(3) \text{ Å}$  am längsten gefunden. Die Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Triazolebene beträgt  $3.5(1)^\circ$  bzw.  $14.8(1)^\circ$  und ist ein Resultat der ausgebildeten Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4**, welche in Tabelle 6 zusammengefasst sind.



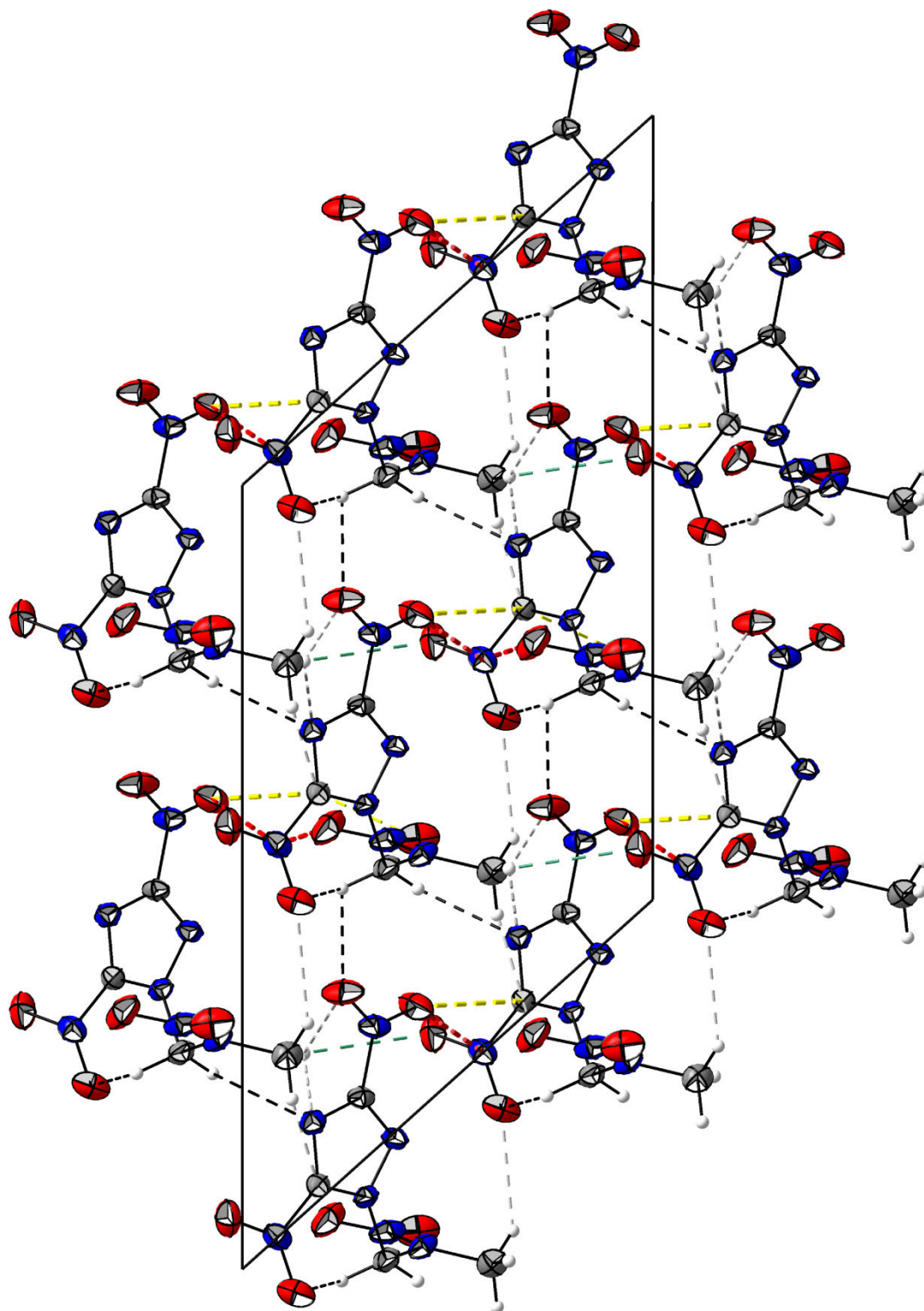
**Abbildung 10:** Molekülstruktur von 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**4**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N2 1.353(3), N6–N7 1.349(3), C3–N3 1.451(3), C4–N4 1.460(3), C3–N5 1.312(3), C3–N6 1.348(4), C4–N5 1.333(3), C4–N7 1.322(3), C2–N1 1.431(4), C2–N6 1.494(3), C1–N1 1.447(4).

Die Methylprotonen bilden neben dem intramolekularen Kontakt zur Nitrogruppe des Triazols in 5-Position intermolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zur Nitrogruppe des Triazols in 3-Position, als auch zum Triazolstickstoff in 4-Position aus. Der dipolare Charakter von **4** ermöglicht diverse weitere Wechselwirkungen der terminalen Methylgruppe, welche als nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt sind, wobei auch eine elektrostatische Natur dieser Interaktionen ebenso zutreffend ist.

**Tabelle 6:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4**

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle$ DHA	$\Delta d(\Sigma \text{vdW Radien})$	
C2–H2b $\cdots$ O3	1.007 Å	2.371 Å	2.806 Å	105.02°	-0.349 Å	intra
C2–H2a $\cdots$ N5	0.937 Å	2.517 Å	3.441 Å	169.04	-0.233 Å	inter
C1–H1b $\cdots$ O3	0.926 Å	2.490 Å	3.191 Å	132.66°	-0.230 Å	inter
C1–H1c $\cdots$ N5	0.950 Å	2.559 Å	3.357 Å	141.78°	-0.191 Å	inter
C2–H2b $\cdots$ O5	1.007 Å	2.579 Å	3.135 Å	114.62°	-0.141 Å	inter
C1–H1a $\cdots$ O1	0.989 Å	2.590 Å	3.414 Å	140.79°	-0.130 Å	inter
C1–H1c $\cdots$ O5	0.950 Å	2.615 Å	3.493 Å	154.00°	-0.105 Å	inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{N–O}) < 3.07 \text{ Å}^{[18]}$				N3–O1	2.924 Å	inter
				N3–O6	2.949 Å	inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{C–O}) < 3.22 \text{ Å}^{[18]}$				C3–O6	2.860 Å	inter
				C3–O2	3.032 Å	inter
				C1–O4	3.036 Å	inter
Dipolare WW $\Sigma \text{vdW Radien}(\text{O–O}) < 3.04 \text{ Å}^{[18]}$				O1–O4	2.926 Å	inter





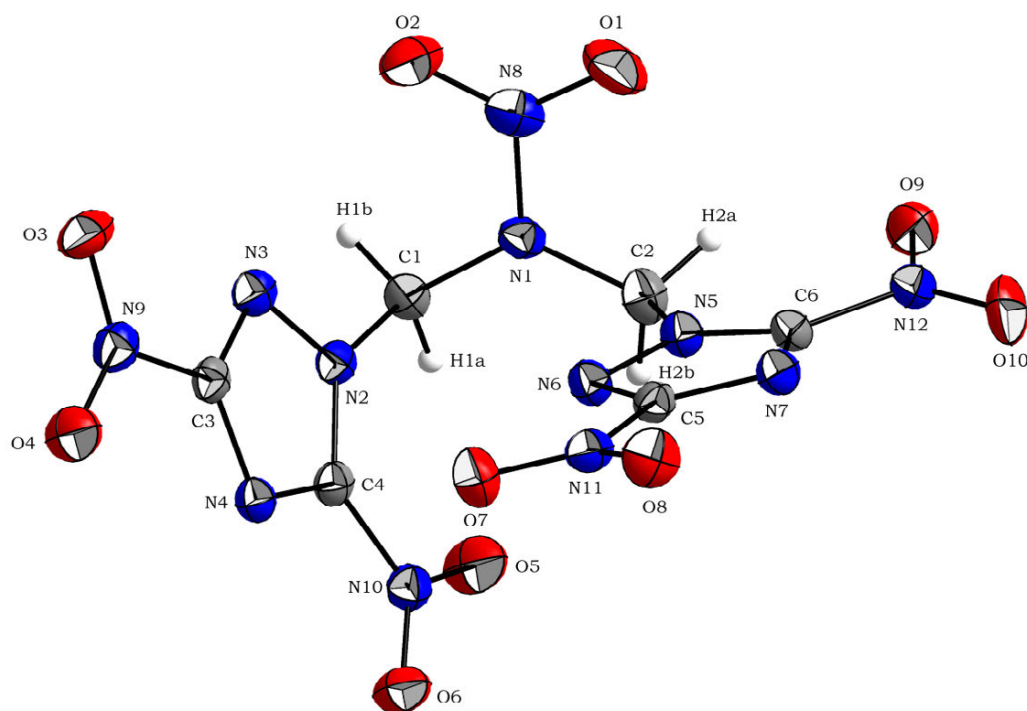
**Abbildung 11:** Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der CH<sub>2</sub>-Funktion sind schwarz gebrochen, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der terminalen CH<sub>3</sub>-Funktion sind grau gebrochen dargestellt, N-O-dipolare Wechselwirkungen sind rot gebrochen, C-O-Wechselwirkungen sind gelb gebrochen, terminale C-O elektrostatische Wechselwirkung sind grün gebrochen dargestellt.

Die Ursache der starken Verdrehung der Nitrogruppe in 5-Position und die Abweichung von der Planarität seitens der Nitraminfunktion sind bei Betrachtung der dipolaren Wechselwirkungen ersichtlich. Beide Sauerstoffatome der Nitraminfunktion zeigen

hochgerichtete C–O- und N–O-Kontakte zur Nitrogruppe des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten in 5-Position, welche signifikant kürzer sind als die Summe der entsprechenden VAN DER WAALS Radien. Dieselben Kriterien sind für weitere dipolare Wechselwirkungen ausgehend von O6 mit der Nitrogruppe in 5-Position zutreffend. Die Wichtigkeit dipolarer Wechselwirkungen bzgl. der maximal erreichbaren theoretischen Dichte zeigt sich bei einem Vergleich der Kristalldichte von **4** ( $\delta = 1.778 \text{ g cm}^{-3}$ ) mit 1-Methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazol, welche von STAROVA et al. durch Röntgeneinkristalluntersuchung mit  $\delta = 1.63 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt wurde<sup>[19]</sup>.

### 2.2.5 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**)

Mittels Diffusionskristallisation aus Aceton-Diethylether konnten für **5** Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.933 \text{ g cm}^{-3}$  bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 12 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 14 wiedergegeben.



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N8 1.389(2), N2–N3 1.354(2), N5–N6 1.351(2), C3–N9 1.456(2), C4–N10 1.451(2), C5–N11 1.456(2), C6–N12 1.456(2), C3–N3 1.311(2), C3–N4 1.344(2), C4–N2 1.347(2), C4–N4 1.306(2), C5–N6 1.313(2), C5–N7 1.337(2), C6–N5 1.346(2), C6–N7 1.313(2), C1–N2 1.477(2), C2–N5 1.491(2), C1–N1 1.435(2), C2–N1 1.425(2).

Die Molekülstruktur von **5** weist eine außergewöhnliche Konformation auf, bei der beide 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten in die gleiche Raumrichtung zeigen und die Methylengruppen ekliptisch zueinander stehen. Die N–N-Bindungslänge der zentralen Nitraminfunktion wird mit 1.389(2) Å signifikant länger als die N–N-Bindungslängen



innerhalb 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolringes mit 1.354(2) Å bzw. 1.351(2) Å gefunden. Die Struktur des Aminstickstoffs ist bzgl. der Bindungswinkelsumme ideal planar, wobei der Aminobiege Winkel mit 2.0° bestimmt wurde. Die C–N-Bindungslängen zu den Nitrogruppen des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten liegen zwischen 1.451(2)–1.456(2) Å und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen des Triazolrings, welche zwischen 1.306(2)–1.347(2) Å betragen, deutlich verlängert. Analog zu den bereits gezeigten Systemen werden im Falle der C–N-Bindungslängen der Alkylnitraminkette die dem 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl zugewandten Bindungen mit 1.477(2) Å bzw. 1.491(2) Å signifikant länger gefunden als die C–N-Bindungslängen zur Nitraminfunktion mit 1.435(2) Å und 1.425(2) Å. Die Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Triazolebene wurde mit 3.8(1)°, 4.4(1)°, 5.3(2)° und 12.6(1)° bestimmt. Der von den 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten gebildete Ebenenwinkel beträgt 77.0(1)°.

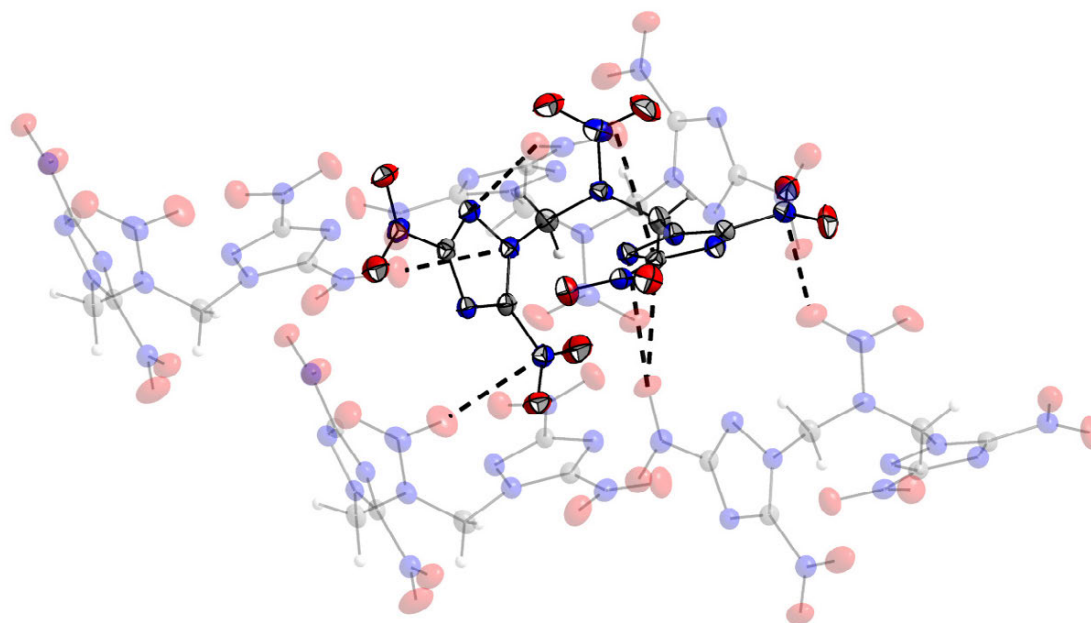
Bedingt durch die erhöhte Azidität der Methylenprotonen müssen bei der Diskussion der auftretenden Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **5** nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H⋯O, sowie C–H⋯N berücksichtigt werden. Zusätzlich existieren hochgradig gerichtete dipolare C–O- und N–O-Wechselwirkungen. Sämtliche identifizierte Interaktionen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **5**

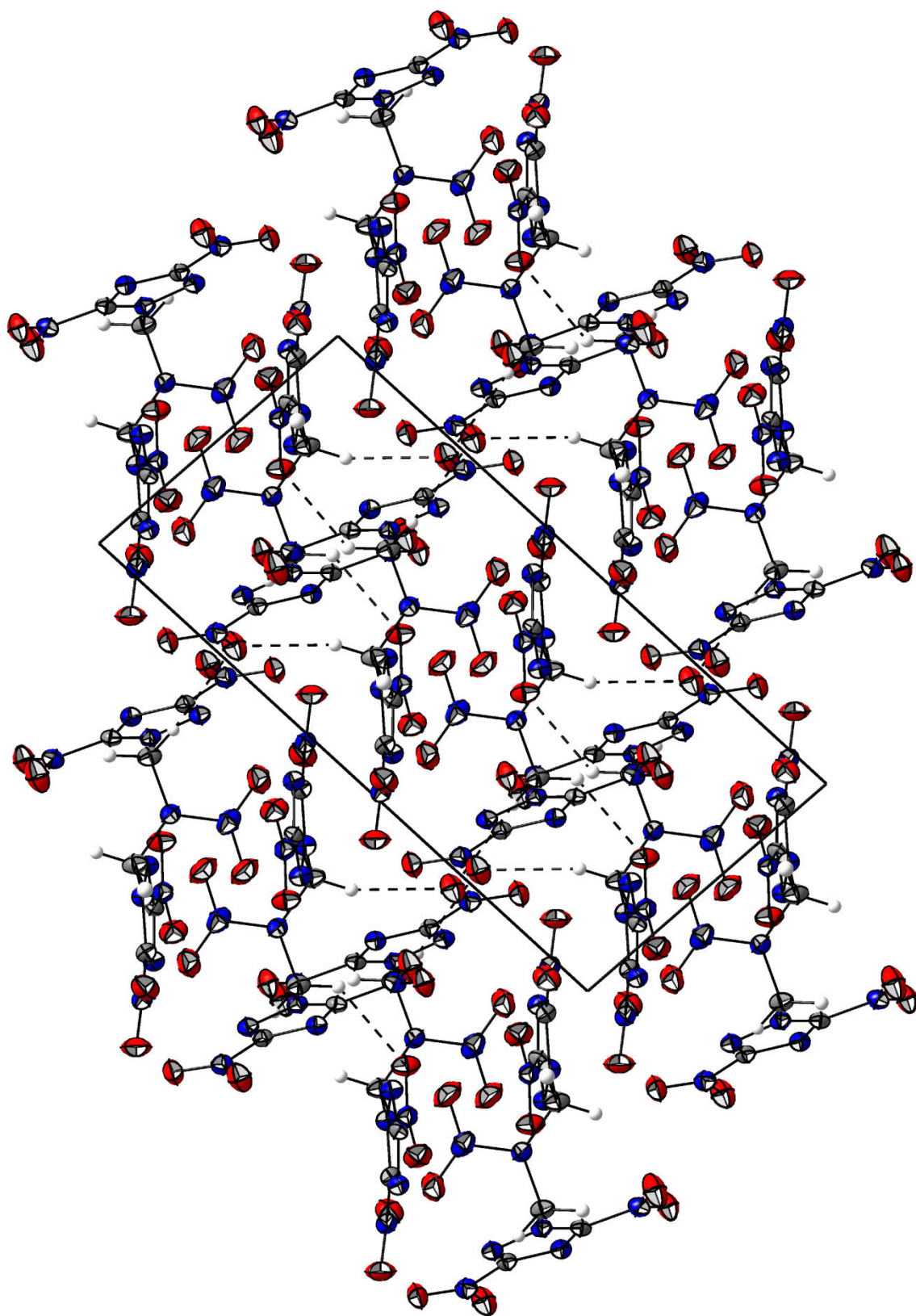
D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C2–H2a⋯O9	0.965 Å	2.286 Å	2.935 Å	123.86°	–0.434 Å intra
C1–H1a⋯O5	0.988 Å	2.299 Å	2.898 Å	118.08°	–0.421 Å intra
C2–H2b⋯O5	0.949 Å	2.648 Å	3.360 Å	132.26°	–0.072 Å intra
C1–H1b⋯O4	0.943 Å	2.475 Å	3.391 Å	163.60°	–0.245 Å inter
C2–H2b⋯O4	0.949 Å	2.480 Å	3.372 Å	156.64°	–0.240 Å inter
C1–H1b⋯O6	0.943 Å	2.516 Å	2.949 Å	108.13°	–0.204 Å inter
C1–H1a⋯O7	0.988 Å	2.607 Å	3.382 Å	135.31°	–0.113 Å inter
C1–H1a⋯N4	0.988 Å	2.677 Å	3.344 Å	125.12°	–0.073 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N10–O1	2.877 Å
N2–O10	2.899 Å	N3–O8	2.955 Å	N6–O3	2.956 Å
N12–O2	2.984 Å				
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C5–O3	2.885 Å
				C5–O7	3.083 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O1–O6	2.786 Å
O3–O6*	2.789 Å	O6–O9	2.927 Å	O2–O9	2.930 Å

Beide Methylenprotonen zeigen intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Nitrogruppen in 5-Position. Zusätzlich konnten diverse intermolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methylenprotonen und Sauerstoffatomen der Nitrogruppen des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten identifiziert werden. Eine Konsequenz der aufgeführten intermolekularen

Wasserstoffbrückenbindung für **5** ist die schwache Wechselwirkung C1–H1a···N4. Sämtliche identifizierte Wasserstoffbrückenbindungen involvieren die Nitrogruppen des 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten, während für die Nitraminfunktion bemerkenswerterweise keinerlei nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu finden sind. Stattdessen zeigt die Nitraminfunktion dipolare N–O-Wechselwirkungen, welche hochgradig gerichtet sind und mit Kontaktabständen von 2.877 Å bzw. 2.984 Å deutlich unterhalb der Summe der VAN DER WAALS Radien von Stickstoff und Sauerstoff liegen. Signifikant kürzer werden auch die dipolaren C–O-Wechselwirkungen C5–O3 und C5–O7 gefunden, welche mit 2.885 Å und 3.083 Å die oben aufgeführten Kriterien erfüllen. Neben den klassischen dipolaren Interaktionen konnten weitere dipolare N–O-Wechselwirkungen identifiziert werden, welche als elektropositiven Interaktionspartner Triazolstickstoffe besitzen. Als Konsequenz der zahlreich vorhandenen und strukturbestimmenden dipolaren Wechselwirkungen wurden etwaige O–O Interaktionen identifiziert, welche bzgl. ihrer Abstände kürzer gefunden werden als die Summe der VAN DER WAALS Radien von Sauerstoff. Zur Illustration der wichtigsten dipolaren Wechselwirkungen erfolgt die Darstellung der direkten Umgebung von **5** in Abbildung 13.



**Abbildung 13:** Dipolare N–O- und C–O-Wechselwirkungen innerhalb von **5**.



**Abbildung 14:** Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind schwarz gebrochen dargestellt.

**Tabelle 8:** Details zur Röntgenstrukturanalyse der Nitramine **1–3**

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>9</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	218.15	369.24	492.28
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)	<i>P</i> 2(1)	Cc
<i>a</i> [Å]	6.7610(6)	10.8275(9)	14.365(3)
<i>b</i> [Å]	5.5064(6)	5.5849(4)	8.7978(18)
<i>c</i> [Å]	11.3925(10)	12.3629(10)	15.672(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	97.072(9)	107.587(8)	113.03(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	420.90(7)	712.65(10)	1822.7(6)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.721	1.721	1.794
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.157	0.162	0.167
<i>F</i> (000)	224	380	1000
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min–max [°]	4.42–26.49	4.15–33.56	4.15–28.81
Index area	$-4 \leq h \leq 8$ $-6 \leq k \leq 6$ $-14 \leq l \leq 13$	$-13 \leq h \leq 11$ $-7 \leq k \leq 6$ $-15 \leq l \leq 12$	$-18 \leq h \leq 18$ $-11 \leq k \leq 11$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	2274	3886	11891
Unabhängige Reflexe	1674	2871	3756
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1180	2115	2435
Parameter/ Beschränkungen	161/1	271/1	340/2
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0578/0.0344	0.0535/0.0352	0.0672/0.0365
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0529/0.0488	0.0614/0.0581	0.0562/0.0519
GooF	0.833	0.862	0.823
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.16 / -0.14	+0.18 / -0.17	+0.22 / -0.17
Messkürzel/CCD	fx530/ –	fx528/ –	fx572/ –

**Tabelle 9:** Details der Röntgenstrukturanalyse der Nitramine **4** und **5**

Verbindung	<b>4</b>	<b>5</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	247.15	404.21
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2(1)/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.831(4)	7.3699(3)
<i>b</i> [Å]	7.0572(7)	12.2827(4)
<i>c</i> [Å]	11.133(3)	15.4421(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	132.07(4)	96.476(4)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	923.34(19)	1388.93(9)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.778	1.933
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.165	0.182
<i>F</i> (000)	504	816
$\lambda$ MoK $_{\alpha}$ [Å]	0.71069	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
$\theta$ min–max [°]	4.81–28.82	4.24–33.72
Index area	$-21 \leq h \leq 20$ $-9 \leq k \leq 5$ $-12 \leq l \leq 14$	$-5 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	1859	7107
Unabhängige Reflexe	1260	2716
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	957	1805
Parameter/ Beschränkungen	175/2	269/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0472/0.0306	0.0588/0.0320
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0548/0.0516	0.0641/0.0592
GooF	0.894	0.863
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.14 / -0.16	+0.20 / -0.18
Messkürzel/CCD	fx408/ –	fx574/ –

## 2.3 Energetische Eigenschaften

### 2.3.1 Thermoanalytik und Sensitivität

Zur Untersuchung der Thermostabilität der dargestellten Verbindungen wurden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie an einem *Linseis PT10 DSC* Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit und Reibeempfindlichkeit wurde nach STANAG 4489<sup>[20]</sup> bzw. STANAG 4487<sup>[21]</sup> an einem BAM-Fallhammer bzw. BAM-Reibeapparat verfahren. Die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung wurde an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* durchgeführt. Die Klassifizierung der Substanzen entspricht den UN-Empfehlungen, welche wie folgt definiert sind: Schlagempfindlichkeit: insensitiv  $> 40 \text{ J}$ , wenig sensitiv  $\geq 35 \text{ J}$ , sensitiv  $\geq 4 \text{ J}$  und sehr sensitiv  $\leq 3 \text{ J}$ ; Reibeempfindlichkeit: insensitiv  $> 360 \text{ N}$ , wenig sensitiv  $= 360 \text{ N}$ , sensitiv  $< 360 \text{ N}$  und  $> 80 \text{ N}$ , sehr sensitiv  $\leq 80 \text{ N}$ , extrem sensitiv  $\leq 10 \text{ N}$ .

Die Alkylierung von 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) mit 1-Chloro-2-nitrazapropan an 4-Position beeinflusst sowohl die thermische Stabilität als auch die Empfindlichkeit gegenüber Schlaginitiiierung negativ. Verglichen mit NTO<sup>[2a]</sup> (Schlagsensitivität  $> 22 \text{ J}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} = 273 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wird die Schlagempfindlichkeit für **1** mit  $> 10 \text{ J}$  bestimmt und die Zersetzung bei  $T_{\text{Zer}} = 151 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Die weitergehende Alkylierung zu **2** führt zu einem schlaginsensitiven Material, welches bzgl. der thermischen Untersuchung bei  $117 \text{ }^{\circ}\text{C}$  endothermes Verhalten zeigt und bei  $211 \text{ }^{\circ}\text{C}$  exotherm zersetzt.

Die Verbindungen basierend auf 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol zeigen mit Ausnahme von 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**), welches eine Zersetzungstemperatur von  $209 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufweist, unzureichende thermische Stabilitäten. Die Empfindlichkeit der Nitramine **3** und **4** gegenüber Schlaginitiiierung ist als sensitiv einzuschätzen. Verglichen hierzu ist im Umgang mit **5** höchste Vorsicht geboten, da es sich bereits bei einer Schlagenergie von  $> 1 \text{ J}$  zersetzt und somit als sehr sensitiv einzustufen ist. Eine mögliche Ursache der hohen Schlagempfindlichkeit könnte in der mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Konformation der Nitramine **3** und **5** liegen, welche dadurch charakterisiert ist, dass die 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten in identische Raumrichtung zeigen. Die geringe Thermostabilität des offenkettigen Ethers **6** macht etwaige Anwendungen, trotz seiner Insensitivität gegenüber Schlaginitiiierung eher unwahrscheinlich. Die Empfindlichkeit sämtlicher im Rahmen dieses Kapitels präsentierter Verbindungen gegenüber Reibung ist als sensitiv zu bewerten.

### 2.3.2 Detonationsparameter

Alle Berechnungen wurden mit dem *Gaussian G03W (revision B.03)* Programm Paket durchgeführt<sup>[22]</sup>, wobei die modifizierte CBS-4M Methode nach PETERSSON<sup>[23]</sup> verwendet wurde. Die Enthalpien der Gasphasenspezies werden gemäß der Atomisierungs-Energie-Methode<sup>[24]</sup> nach Gleichung (1) berechnet:

$$\Delta_f H^0_{(\text{g}, \text{M})} = H_{(\text{M})} - \sum_{\text{atom}} H^0 + \sum_{\text{atom}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN-Gesetz durchgeführt<sup>[25]</sup>. Zur Berechnung der Detonationsparameter werden die molaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_m$  nach Gleichung (2) in die molare Standardbildungsenergien  $\Delta_f U_m$  umgerechnet.

$$\Delta_f U_m = \Delta_f H_m - \Delta n RT \quad (2)$$

Diese werden als Input für das Programm Paket *EXPLO5 (version 5.04)* verwendet<sup>[26]</sup>, welches unter Verwendung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON (BKW) Zustandsgleichung für gasförmige Detonationsprodukte und der COWAN-FICKETT-Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff die Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CHAPMAN-JOUGUET Punkt berechnet. Als Parametersatz für die BKW-Zustandsgleichung wurde BKWG verwendet ( $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.096$ ,  $\kappa = 17.56$ ,  $\theta = 4950$ ), wobei  $X_i$  der Molanteil und  $k_i$  das molare Covolumen des gasförmigen Produktes  $i$  sind (siehe Gleichung (3)).

$$pV / RT = 1 + x e^{\beta x} \quad x = (\kappa \sum X_i k_i) / [V(T + \theta)]^a \quad (3)$$

Die in Tabelle 10 angegebenen Detonationsparameter wurden bei theoretischer maximaler Dichte (TMD) berechnet, wofür die Kristalldichten einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse herangezogen wurden. Für **2** wurde für die Berechnung die Kristalldichte von **2** · **HNO<sub>3</sub>** verwendet, da durch pyknometrische Messungen keine reproduzierbaren Materialdichten zugänglich waren.

Bei identischer Kristalldichte sind sämtliche Detonationsparameter von **2**, bedingt durch den höheren endothermen Charakter von **2**, im Vergleich zu **1** verbessert. Die Detonationsgeschwindigkeiten werden für **1** mit 7951 m s<sup>-1</sup> und für **2** mit 8090 m s<sup>-1</sup> höher berechnet als NTO-Ladungen gleicher Materialdichte (7670 m s<sup>-1</sup> bei 1.721 g cm<sup>-3</sup>), wobei die für NTO maximal erreichbare theoretische Detonationsgeschwindigkeit aufgrund der höheren TMD mit 8315 m s<sup>-1</sup> berechnet wurde.

Der Einfluss der Materialdichte zeigt sich ebenso deutlich im Falle der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-substituierten Nitramine **4** und **5**. Im Falle des Methyl-terminierten Nitramins 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**4**) wird die Detonationsgeschwindigkeit bei 1.778 g cm<sup>-3</sup> mit 8410 m s<sup>-1</sup> berechnet, während für 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**) die Detonationsgeschwindigkeit aufgrund der drastisch gesteigerten TMD von 1.933 g cm<sup>-3</sup> und des höheren endothermen Charakters 8858 m s<sup>-1</sup> beträgt. Auch der berechnete Detonationsdruck von 379 kbar übertrifft Hexogen (349 kbar) und verdeutlicht die exzellenten Leistungsparameter von **5**. Alle berechneten Detonationsparameter, sowie die physikalisch-chemischen Kenngrößen der diskutierten Verbindungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Berechnete Detonationsparameter der dargestellten HE **1–4** und **5**

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	218.1	306.2	492.2	247.1	404.2
Schlagempfindlichkeit IS [J]	> 10	> 40	> 4	> 7	> 1
Reibempfindlichkeit FS [N]	> 160	> 96	> 144	> 160	> 168
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.025	> 0.10	> 0.15	> 0.15	> 0.15
Sauerstoffbilanz $\Omega$ [%]	-44.0	-52.2	-26.0	-29.1	-15.8
Zersetzungstemperatur $T_{zer}$ [°C]	151	211	148	167	209
Schmelztemperatur $T_{smp}$ [°C]	140	117	–	136	–
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.721	1.721*	1.794	1.778	1.933
$\Delta_f H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-327	-166	876	655	1023
$\Delta_f U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-230	-65	962	745	1103
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-4763	-5031	-5905	-5766	-6016
Explosionstemperatur $T_{ex}$ [K]	3448	3459	4337	4158	4576
Detonationsdruck $p$ [kbar]	261	268	322	316	379
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	7951	8090	8438	8410	8858
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	718	729	674	693	656
Spezifischer Impuls $I_{sp}$ ( $p = 60$ bar) [s]	212	213	250	247	248

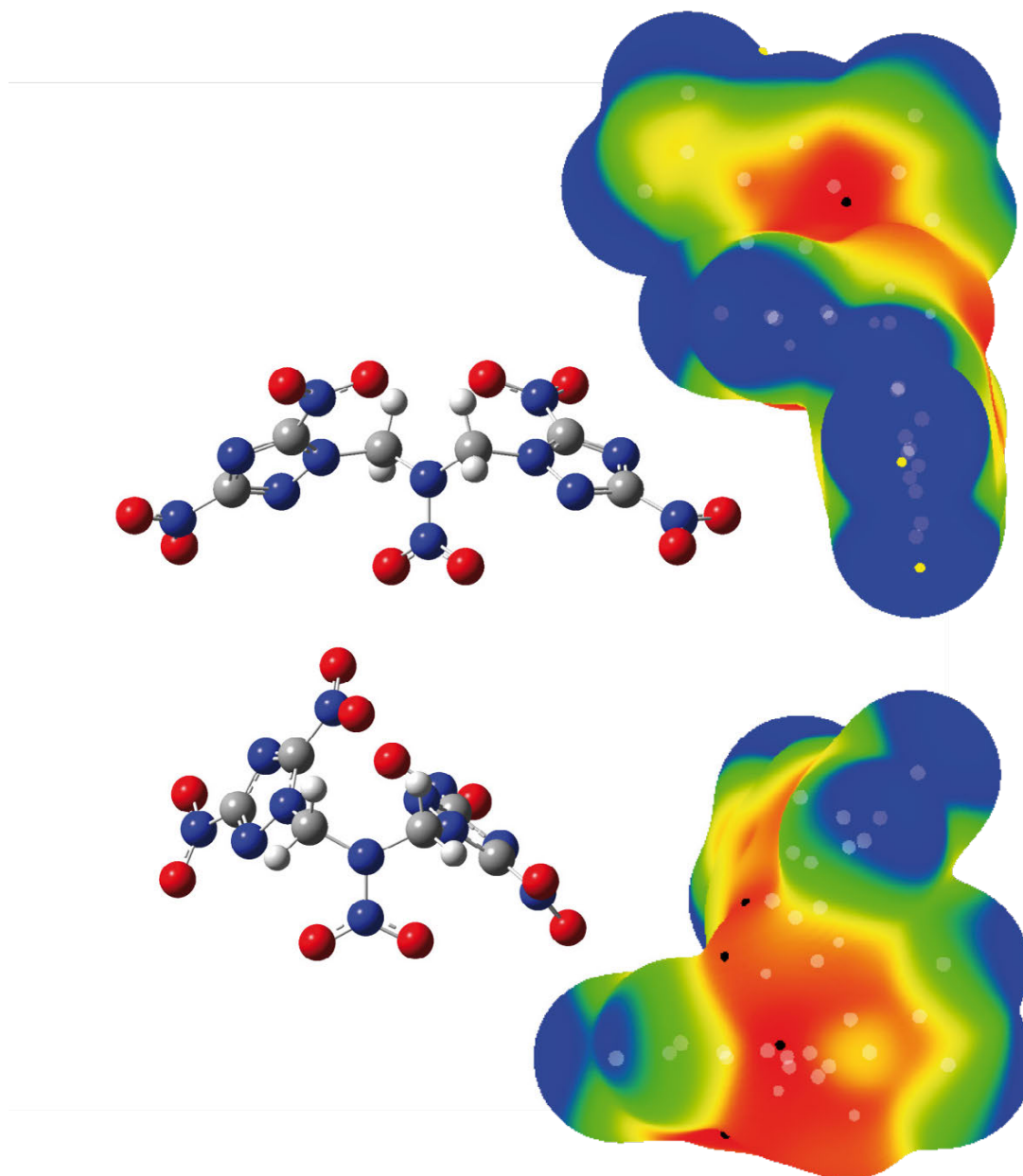
\* Aufgeführte Dichte aus experimenteller Einkristallmessung von **2** · HNO<sub>3</sub>.

### 2.3.3 Elektrostatisches Potential

Aufgrund der unerwartet hohen Empfindlichkeit von 1,3-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**) gegenüber Schlaginitierung wurden die elektrostatischen Potentiale der Moleküloberfläche für die experimentell gefundene cis-Konformation, sowie für die in der Gasphase berechnete trans-Konformation untersucht. Nach MURRAY und POLITZER ist die Ladungsverteilung auf der Moleküloberfläche bei schlagempfindlichen Substanzen begleitet von elektronenarmen Bereichen über kovalenten Bindungen<sup>[27]</sup>. Die



Fläche, sowie die Intensität dieser elektropositiven Potentialbereiche sind mit hohen Schlagempfindlichkeiten verbunden.



**Abbildung 15:** ESP-Oberfläche von **5**, cis-Konformation der experimentellen Röntgenstrukturuntersuchung (unten) und trans-Konformation der imaginären Gasphasestruktur (oben),  $V_s(r)$  / kcal mol<sup>-1</sup>:  $V_s(r) > 40$  (rot),  $40 < V_s(r) > 17$  (gelb),  $17 < V_s(r) > 0$  (grün),  $V_s(r) < 0$  (blau).

Ausgehend von der Kristallstruktur (cis-Konformation) wurde die Molekülstruktur für die Gasphase auf B3PW91-Niveau unter Verwendung des 6-311G(d,p)-Basissatzes optimiert und anschließend das elektrostatische Potential auf der Moleküloberfläche, definiert als 0.001 e bohr<sup>-3</sup>, mit dem Programmpaket *HardSurf* bestimmt<sup>[28]</sup>. Für die trans-Konformation wurde ausgehend von der Konformation des isoelektronischen 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropan (siehe Kapitel 6) die Struktur für die Gasphase optimiert und analog verfahren. Die resultierenden elektrostatischen Oberflächen sind in Abbildung 15

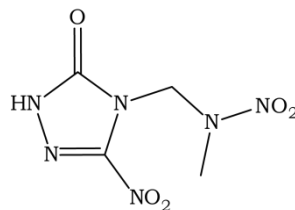
dargestellt, wobei extrem elektronenarme Regionen rot gekennzeichnet und extrem elektronenreiche Regionen blau dargestellt sind. Die Fläche des elektropositiven Potentials wird für die cis-Konformation kleiner gefunden, jedoch ist ihr Kontrast deutlich extremer ausgeprägt, was mit der erhöhten Sensitivität dieser Konformation nach MURRAY und POLITZER übereinstimmt und somit den experimentellen Befund bestätigt.

### 3 Fazit

Durch Alkylierungsreaktionen mit 1-Chloro-2-nitrazopropan, 1,3-Bischloromethyl-ether, 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan und 1,3-Dichloro-2-nitrazahexan konnten offenkettige Nitramine basierend auf 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) und 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol (DNT) dargestellt und diese bzgl. ihrer energetischen Eigenschaften charakterisiert werden. Durch die Einführung sekundärer Nitramine wird die Standardbildungsenthalpie, d.h. der endotherme Charakter der untersuchten Verbindungen erhöht und folglich die Leistungsparameter verbessert. Durch Charakterisierung der auftretenden Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstrukturen konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung der sekundären Nitraminfunktion sowohl nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, als auch dipolare C–O- und N–O-Wechselwirkungen auftreten, welche die Kristalldichte im Vergleich zu den methylierten Derivaten verbessern und somit die Leistungsparameter positiv beeinflussen. Speziell die Torsion der an Heterozyklen gebundenen Nitrogruppen aus der Ringebene stellt ein wichtiges Konzept zur Steigerung der Materialdichten dar. Bezüglich der thermischen Stabilitäten erfüllen **2** und **5** die für Explosivstoffe gestellten Anforderungen. Durch Untersuchung der mechanischen Empfindlichkeiten gegenüber externer Stimuli wie Schlag, Reibung oder Elektrostatik konnte gezeigt werden, dass Nitramine basierend auf 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) deutlich insensitive sind, als entsprechende Nitramine auf Basis von 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol (DNT). Die gesteigerte Schlagempfindlichkeit von **5** konnte durch Berechnung des elektrostatischen Potentials der Moleküloberfläche erklärt werden und mit der konformationellen unerwarteten Anordnung der 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolyl-Substituenten in Verbindung gebracht werden. Analoge Substitutionsreaktionen bei einer Reaktionstemperatur von 56 °C lieferten **5** mit reduzierter Schlagempfindlichkeit von > 4 J. Ob die verminderte Sensitivität mit der theoretisch postulierten trans-Konformation in Relation steht, bleibt ungeklärt. Basierend auf den gemachten Beobachtungen zur Schlagempfindlichkeit von **5** ist eine Eignung, als sekundärer Explosivstoff zumindest fragwürdig.

## 4 Experimenteller Teil

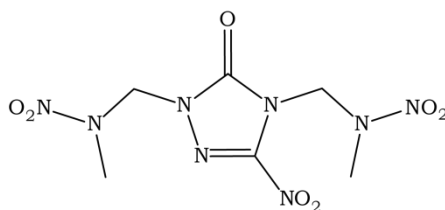
### 4.1 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazapropan (1)



Zu einer Lösung von 2.859 g (15.36 mmol) Kalium-3-nitro-1,2,4-triazol-5-onat Monohydrat in 30 mL Aceton werden 1.913 g (15.36 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan in 10 mL Aceton tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und vom anorganischen Feststoff abfiltriert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei ein schwach gelblicher Feststoff verbleibt. Das Rohprodukt wird mit 10 mL Ethanol behandelt und anschließend mit 10 mL heißem Wasser gewaschen, wobei 437 mg (2.00 mmol, 13 %) 1-(3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-2-nitrazapropan (**1**) in Form eines farblosen Feststoffes verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 12.00 (s, 1H, NH), 6.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 152.8 (C=O), 146.2 (br, C-NO<sub>2</sub>), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -30 (NO<sub>2</sub>), -34 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3162 (w), 3094 (w), 3062 (w), 2960 (w), 2928 (vw), 2852 (vw), 2794 (vw), 1770 (vw), 1732 (s), 1716 (vs), 1690 (w), 1584 (vw), 1540 (vs), 1454 (m), 1414 (w), 1380 (w), 1340 (m), 1292 (m), 1278 (w), 1260 (m), 1184 (w), 1110 (vw), 1056 (w), 1026 (w), 934 (w), 860 (vw), 840 (w), 800 (w), 766 (w), 736 (w), 710 (w), 662 (w), 632 (vw), 610 (w), 736 (w), 710 (w), 662 (w), 632 (vw), 610 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3061 (14), 3012 (55), 2959 (32), 2910 (7), 2890 (6), 2856 (4), 1717 (5), 1578 (59), 1547 (39), 1469 (20), 1450 (29), 1413 (41), 1397 (56), 1341 (100), 1292 (10), 1273 (9), 1188 (29), 1108 (74), 1057 (12), 1026 (9), 936 (14), 862 (75), 842 (24), 801 (63), 739 (5), 716 (5), 663 (8), 608 (29), 591 (6), 478 (18), 450 (10), 426 (21), 416 (26), 409 (22), 329 (6), 253 (15), 197 (13), 131 (5), 109 (17). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 219 (16) [M + H], 86 (26). **EA**: Berechnet: C 22.03 %, H 2.77 %, N 38.55 %; Gefunden: C 23.44 %, H 2.85 %, N 36.08 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 151$  °C. **BAM-Schlagempfindlich-keit**: > 10 J (< 100  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlich-keit**: > 160 N (< 100  $\mu$ m), **ESD-Empfindlich-keit** > 0.25 J (< 100  $\mu$ m). **R-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ Heptan (1:1)): 0.10.

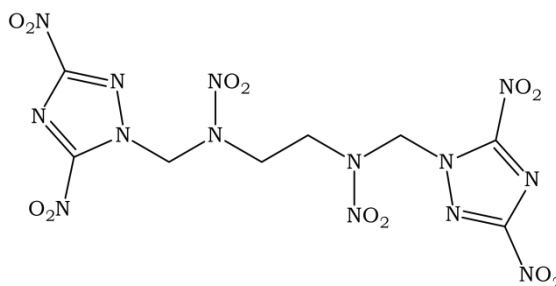
## 4.2 2,4-Bis((methyl(nitro)amino)methyl)-3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (2)



Zu einer Lösung von 214 mg (1.64 mmol) 3-Nitro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on in 10 mL Aceton wird unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 331 mg (3.27 mmol) Triethylamin in 1 mL Aceton gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird die Reaktionslösung mit 610 mg (4.90 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene anorganische farblose Feststoff abfiltriert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt und das gelbliche ölige Rohprodukt mit Dichlormethan behandelt. Der resultierende Feststoff wird mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet, wobei 166 mg (0.54 mmol, 33 %) 2,4-Bis((methyl(nitro)amino)methyl)-3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (**2**) als farbloser Feststoff verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 6.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 151.8 (CO), 145.3 (br, C-NO<sub>2</sub>), 60.3 (CH<sub>2</sub>), 58.4 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH<sub>3</sub>), 38.3 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -31 (NO<sub>2</sub>), -34 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3042 (vw), 3018 (vw), 3008 (vw), 2978 (vw), 2966 (vw), 2942 (vw), 1738 (vs), 1554 (s), 1540 (s), 1470 (m), 1452 (m), 1438 (w), 1430 (w), 1414 (m), 1386 (m), 1354 (w), 1334 (w), 1306 (s), 1292 (s), 1262 (m), 1218 (w), 1176 (w), 1126 (w), 1112 (w), 1088 (w), 1018 (m), 960 (vw), 896 (w), 864 (vw), 854 (vw), 816 (vw), 784 (m), 768 (w), 762 (w), 748 (w), 730 (w), 712 (w), 682 (w), 648 (vw), 632 (w), 610 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3044 (25), 3019 (26), 2978 (59), 2923 (12), 2902 (12), 2849 (6), 1753 (3), 1739 (10), 1586 (100), 1550 (49), 1496 (7), 1454 (97), 1429 (18), 1414 (23), 1390 (85), 1380 (53), 1357 (44), 1317 (68), 1289 (44), 1271 (22), 1245 (31), 1219 (57), 1176 (10), 1128 (62), 1114 (18), 1088 (14), 1033 (7), 1023 (9), 986 (29), 960 (16), 899 (17), 864 (35), 855 (70), 818 (43), 786 (8), 772 (2), 749 (5), 732 (5), 713 (3), 682 (5), 652 (12), 632 (6), 614 (20), 610 (19), 598 (15), 502 (12), 429 (19), 413 (23), 387 (8), 356 (4), 350 (4), 305 (10), 267 (12), 248 (2). **MS** (DCI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 307 (6) [M + H], 147 (1), 117 (7), 99 (5), 86 (16), 62 (4), 61 (100), 60 (4), 58 (4), 56 (1). **EA**: Berechnet: C 23.54 %, H 3.29 %, N 36.60 %; Gefunden: C 23.78 %, H 3.19 %, N 35.43 %. **DSC**: Schmelztemperatur *T*<sub>Smp</sub> (onset) = 117 °C, Zersetzungstemperatur *T*<sub>Zer</sub> (onset) = 211 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (< 100  $\mu$ m). **BAM-Reibempfindlichkeit**: > 96 N (< 100  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (< 100  $\mu$ m).

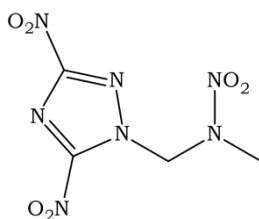
### 4.3 1,6-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (**3**)



Zu einer Lösung von 583 mg (2.50 mmol) Kalium-3,5-dinitrotriazolat Dihydrat in 10 mL Aceton werden nacheinander 257 mg (2.50 mmol) Natriumbromid, sowie 309 mg (1.25 mmol) 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan in 10 mL Aceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt und der ausgefallene anorganische Feststoff über Filtration abgetrennt. Die organische Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt wobei das Rohrprodukte als glasartig, wachsiger Feststoff verbleibt. Nach Behandlung mit Chloroform verbleiben 375 mg (0.76 mmol, 61 %) 1,6-Bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (**3**) in Form eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta$ /ppm: 6.92 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.57 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta$ /ppm: 158.1 (br,  $\text{C-NO}_2$ ), 151.3 (br,  $\text{C-NO}_2$ ), 67.0 ( $\text{CH}_2$ ), 50.8 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta$ /ppm: -32 ( $\text{NO}_2$ ), -33 ( $\text{NO}_2$ ), -37 ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3055 (vw), 3010 (vw), 3002 (vw), 2959 (vw), 2926 (vw), 2881 (vw), 1704 (w), 1565 (s), 1512 (vs), 1458 (m), 1437 (m), 1415 (w), 1379 (w), 1316 (s), 1270 (vs), 1196 (w), 1161 (w), 1124 (w), 1116 (w), 1080 (m), 1052 (w), 1021 (w), 963 (w), 915 (w), 859 (m), 840 (w), 827 (m), 763 (m), 737 (w), 707 (w), 678 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3049 (5), 3004 (11), 2965 (6), 2927 (1), 1573 (9), 1566 (8), 1545 (3), 1518 (3), 1504 (3), 1466 (9), 1439 (100), 1411 (30), 1399 (23), 1378 (29), 1347 (6), 1329 (14), 1321 (18), 1292 (11), 1251 (4), 1220 (15), 1174 (2), 1126 (8), 1109 (11), 1046 (3), 1031 (7), 966 (2), 929 (2), 890 (10), 862 (3), 828 (9), 813 (1), 773 (4), 758 (5), 672 (2), 632 (0), 610 (1), 584 (1), 525 (1), 479 (2), 440 (3), 412 (2), 356 (7), 329 (3), 303 (5), 229 (2), 212 (1). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 492 (62) [M]. **EA**: Berechnet: C 19.52 %, H 1.64 %, N 39.84 %; Gefunden: C 18.94 %, H 1.40 %, N 36.66 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 148^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 4\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 144\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.15\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

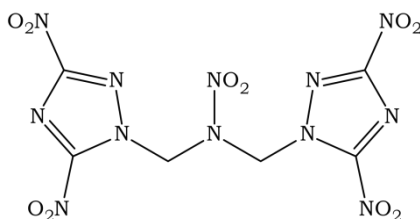
#### 4.4 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (4)



Zu einer Lösung von 400 mg (2.52 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan in 5 mL Acetonitril werden 744 mg (3.19 mmol) Kalium-3,5-dinitrotriazolat Dihydrat gegeben und die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und die organische Phase am Rotationsverdampfer eingengt. Das ölige Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet und in 10 mL Ethanol gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Diethylether verbleiben 494 mg (2.39 mmol, 95 %) 1-(3,5-Dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**4**) in Form eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 6.81 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 158.0 (br,  $\text{C-NO}_2$ ), 151.2 (br,  $\text{C-NO}_2$ ), 67.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -32 ( $\text{NO}_2$ ), -37 ( $\text{NO}_2$ ), -169 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3062 (vw), 3036 (w), 2988 (vw), 2970 (vw), 2942 (vw), 2912 (vw), 2882 (vw), 1582 (vs), 1574 (vs), 1540 (s), 1516 (vs), 1476 (m), 1462 (m), 1438 (w), 1426 (m), 1412 (w), 1400 (w), 1382 (w), 1360 (w), 1334 (m), 1318 (s), 1300 (s), 1282 (vs), 1216 (m), 1188 (w), 1124 (w), 1042 (m), 1022 (w), 976 (w), 878 (w), 862 (m), 830 (m), 764 (w), 736 (w), 690 (m), 646 (w), 614 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3065 (4), 3037 (9), 2989 (16), 2969 (10), 2949 (3), 2913 (3), 2899 (3), 1583 (7), 1574 (9), 1568 (12), 1541 (4), 1520 (5), 1478 (7), 1462 (11), 1440 (96), 1429 (100), 1413 (28), 1402 (20), 1383 (42), 1361 (5), 1342 (16), 1321 (22), 1301 (7), 1285 (9), 1218 (21), 1191 (3), 1125 (13), 1051 (3), 1041 (4), 1025 (13), 978 (6), 878 (22), 864 (4), 830 (15), 770 (3), 760 (14), 736 (2), 691 (4), 644 (2), 617 (5), 601 (2), 521 (1), 485 (3), 420 (8), 379 (5), 357 (9), 335 (6), 305 (10), 289 (5), 206 (7), 185 (5), 164 (9), 116 (48), 88 (85). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 248 (1)  $[\text{M} + \text{H}]$ , 171 (14), 169 (13), 86 (100), 73 (2), 71 (2). **EA**: Berechnet: C 19.44 %, H 2.04 %, N 39.67 %; Gefunden: C 19.11 %, H 1.95 %, N 38.73 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 136\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset1}) = 165\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset2}) = 204\text{ }^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 7\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 160\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.15\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

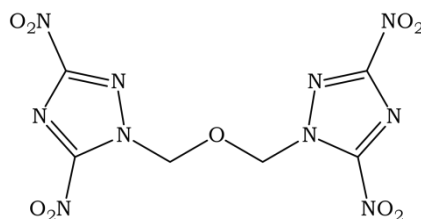
#### 4.5 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (5)



Zu einer Lösung von 199 mg (1.26 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan in 10 mL Aceton werden 577 mg (2.48 mmol) Kalium-3,5-dinitrotriazolat Dihydrat und 254 mg (2.49 mmol) Natriumbromid bei Raumtemperatur unter Rühren gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe vom gebildeten Niederschlag abfiltriert wird. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt und das ölige Rohprodukt mit 10 mL Ethanol im Ultraschallbad behandelt. Der nun farblose pulvrige Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether trocken gewaschen. Man erhält 348 mg (0.861 mmol, 70 %) 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**5**) in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 7.14 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 158.0 (br, C-NO<sub>2</sub>), 151.2 (br, C-NO<sub>2</sub>), 65.6 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -33 (NO<sub>2</sub>), -37 (NO<sub>2</sub>), -40 (NO<sub>2</sub>), -170 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3080 (vw), 3056 (vw), 3026 (vw), 3002 (vw), 2986 (vw), 2976 (vw), 2956 (vw), 1582 (vs), 1576 (vs), 1564 (s), 1532 (w), 1512 (s), 1458 (w), 1450 (w), 1430 (w), 1410 (w), 1396 (w), 1380 (w), 1368 (w), 1354 (w), 1332 (m), 1320 (s), 1288 (s), 1260 (m), 1228 (w), 1202 (w), 1162 (w), 1122 (w), 1086 (m), 1026 (w), 962 (w), 940 (m), 912 (vw), 860 (m), 828 (m), 772 (vw), 760 (w), 742 (m), 676 (w), 668 (w), 644 (m), 626 (vw), 616 (vw), 608 (vw), 602 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3081 (4), 3056 (4), 3027 (11), 3004 (9), 2924 (1), 2880 (1), 1586 (9), 1575 (18), 1559 (6), 1522 (4), 1459 (27), 1441 (87), 1434 (99), 1409 (13), 1382 (51), 1357 (10), 1333 (26), 1318 (24), 1287 (10), 1262 (8), 1229 (8), 1202 (6), 1166 (1), 1123 (7), 1087 (6), 1027 (19), 961 (3), 940 (1), 882 (17), 863 (7), 832 (7), 826 (6), 774 (6), 759 (7), 743 (8), 674 (2), 649 (2), 620 (3), 604 (2), 525 (2), 502 (3), 487 (3), 448 (3), 402 (4), 377 (6), 350 (14), 317 (7), 304 (5), 269 (3), 199 (9), 107 (38), 80 (60). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 405 (1) [M + H], 450 (3), 434 (3) 246 (35), 230 (3), 217 (37), 201 (8), 170 (20), 143 (4) 123 (6), 81 (4), 69 (5). **EA**: Berechnet: C 17.83 %, H 1.00 %, N 41.59 %; Gefunden: C 18.54 %, H 1.02 %, N 40.21 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 209 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 1 J (100–500  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 168 N (< 100  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.15 J (< 100  $\mu$ m).

#### 4.6 1,3-Bis-(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl) ether (6)



Zu einer Lösung von 220 mg (1.384 mmol) Bischloromethylether in 10 mL Aceton werden 649 mg (2.78 mmol) Kalium-3,5-dinitrotriazolat Dihydrat, sowie 283 mg (2.75 mmol) Natriumbromid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der angefallene anorganische Feststoff abfiltriert. Die organische Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt, wobei das Rohprodukt einen gelben adhäsiven Feststoff bildet. Dieser wird mit 10 mL Ethanol im Ultraschallbad behandelt, anschließend in 10 mL Wasser gerührt und abfiltriert. Anschließend wird mit Diethylether gewaschen und der farblose Feststoff an Luft getrocknet, wobei 368 mg (1.02 mmol, 74 %) als farbloser Feststoff verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 6.65 (s, 4H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 158.0 (br,  $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 151.2 (br,  $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 82.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -32 ( $\underline{\text{N}}\text{O}_2$ ), -37 ( $\text{NO}_2$ ). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3068 (vw), 2976 (vw), 2872 (vw), 2752 (vw), 1706 (vw), 1572 (s), 1510 (vs), 1496 (s), 1466 (w), 1438 (w), 1428 (w), 1414 (w), 1396 (m), 1388 (m), 1344 (s), 1316 (s), 1306 (s), 1294 (m), 1226 (w), 1152 (w), 1096 (m), 1056 (w), 1020 (w), 948 (w), 852 (s), 828 (m), 790 (vw), 764 (w), 736 (w), 648 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3059 (2), 2986 (6), 2926 (5), 2880 (2), 2811 (2), 1573 (8), 1540 (7), 1505 (4), 1488 (6), 1441 (52), 1409 (100), 1384 (34), 1364 (22), 1345 (21), 1314 (13), 1295 (6), 1229 (5), 1125 (39), 1112 (72), 1063 (4), 1029 (7), 1019 (8), 954 (3), 859 (3), 832 (12), 793 (2), 770 (7), 761 (4), 738 (2), 670 (2), 518 (3), 350 (7), 315 (5), 296 (6), 180 (8), 97 (56). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 360 (8) [M + H], 350 (4), 238 (3), 202 (18), 173 (22), 84 (4), 71 (9). **EA**: Berechnet: C 20.01 %, H 1.12 %, N 38.89 %; Gefunden: C 20.75 %, H 1.92 %, N 34.34 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 130$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 144 N (< 100  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.30 J (< 100  $\mu\text{m}$ ).



## Literatur

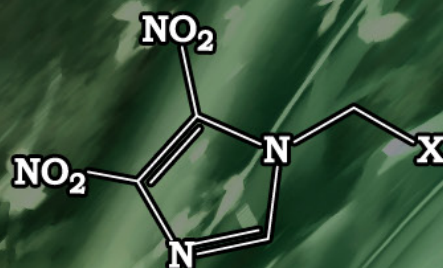
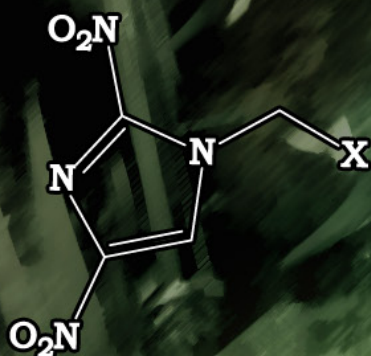
- [1] A. Langlet and H. Oestmark, *Manufacture of triazole-based explosives*, 1993-SE640, 9402434, **1994**.
- [2] a) G. Singh and S. P. Felix, *J. Mol. Struct.* **2003**, 649, 71-83; b) G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. K. Tiwari and P. S. Felix, *J. Hazard. Mater.* **2001**, 81, 67-82.
- [3] H. Xue, H. Gao, B. Twamley and J. n. M. Shreeve, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1731-1739.
- [4] a) A. D. Amandurdyeva, V. V. Saraev, N. E. Kuz'mina and E. L. Golod, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 1277-1281; b) T. P. Kofman, L. N. Zhukova and M. S. Pevzner, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1981**, 552-558.
- [5] a) G. Cipens and R. Bokalders, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, 159-161; b) T. P. Kofman, M. S. Pevzner, L. N. Zhukova, T. A. Kravchenko and G. M. Frolova, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 420-425.
- [6] R. L. Simpson, P. F. Pagoria, A. R. Mitchell and C. L. Coon, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1994**, 19, 174-179.
- [7] L. I. Bagal, M. S. Pevzner, A. N. Frolov and N. I. Sheludyakova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1970**, 259-264.
- [8] L. I. Bagal and M. S. Pevzner, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1970**, 558-562.
- [9] A. A. Stotskii and N. P. Tkacheva, *1-Allyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole*, 1972-1812993, 446507, **1974**.
- [10] a) L. I. Bagal, M. S. Pevzner, V. Y. Samarenko and A. P. Egorov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1970**, 1701-1703; b) M. S. Pevzner, V. Y. Samarenko and L. I. Bagal, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1972**, 117-119; c) M. S. Pevzner, T. P. Kofman, E. N. Kibasova, L. F. Sushchenko and T. L. Uspenskaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1980**, 257-261; d) T. P. Kofman, G. Y. Kartseva, V. I. Namestnikov and E. A. Paketina, *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1032-1039.
- [11] T. P. Kofman, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1158-1168.
- [12] a) J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, M. A. Petrie and P. E. Penwell, *High-energy materials and therapeutic compositions consisting of nitramine-linked azoles and hydroxylammonium salts*, 1999-US23397, 2000020382, **2000**; b) J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, M. A. Petrie and P. E. Penwell, *Energetic nitramine-linked azoles and hydroxylammonium salts as oxidizers, initiators, gas generators, propellants, and explosives*, 1999-414977, 6255512, **2001**; c) T. K. Highsmith, J. M. Hanks, S. P. Velarde and J. C. Bottaro, *Process for the synthesis and recovery of nitramines*, 2002-US2459, 2002060881, **2002**.
- [13] J.-R. Song, Z.-X. Chen, H.-M. Xiao, R.-Z. Hu, F.-P. Li and K.-B. Yu, *Huaxue Xuebao* **1998**, 56, 270-277.
- [14] M. S. Pevzner, *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31, 1221-1222.

- [15] V. V. Mel'nikov, V. V. Stolpakova and M. S. Pevzner, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1971**, 7, 414-417.
- [16] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [17] N. B. Bolotina, E. A. Zhurova and A. A. Pinkerton, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 280-285.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [19] G. L. Starova, O. V. Frank-Kamenetskaya and M. S. Pevzner, *Zh. Strukt. Khim.* **1988**, 29, 162-164.
- [20] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.
- [21] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03*, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [23] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532-6542.
- [24] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, 118, 445-458.
- [25] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5013-5015.
- [26] a) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, 16, 197-202; b) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, 24, 280-285; c) M. Suceca, *Mater. Sci. Forum* **2004**, 465-466, 325-330.

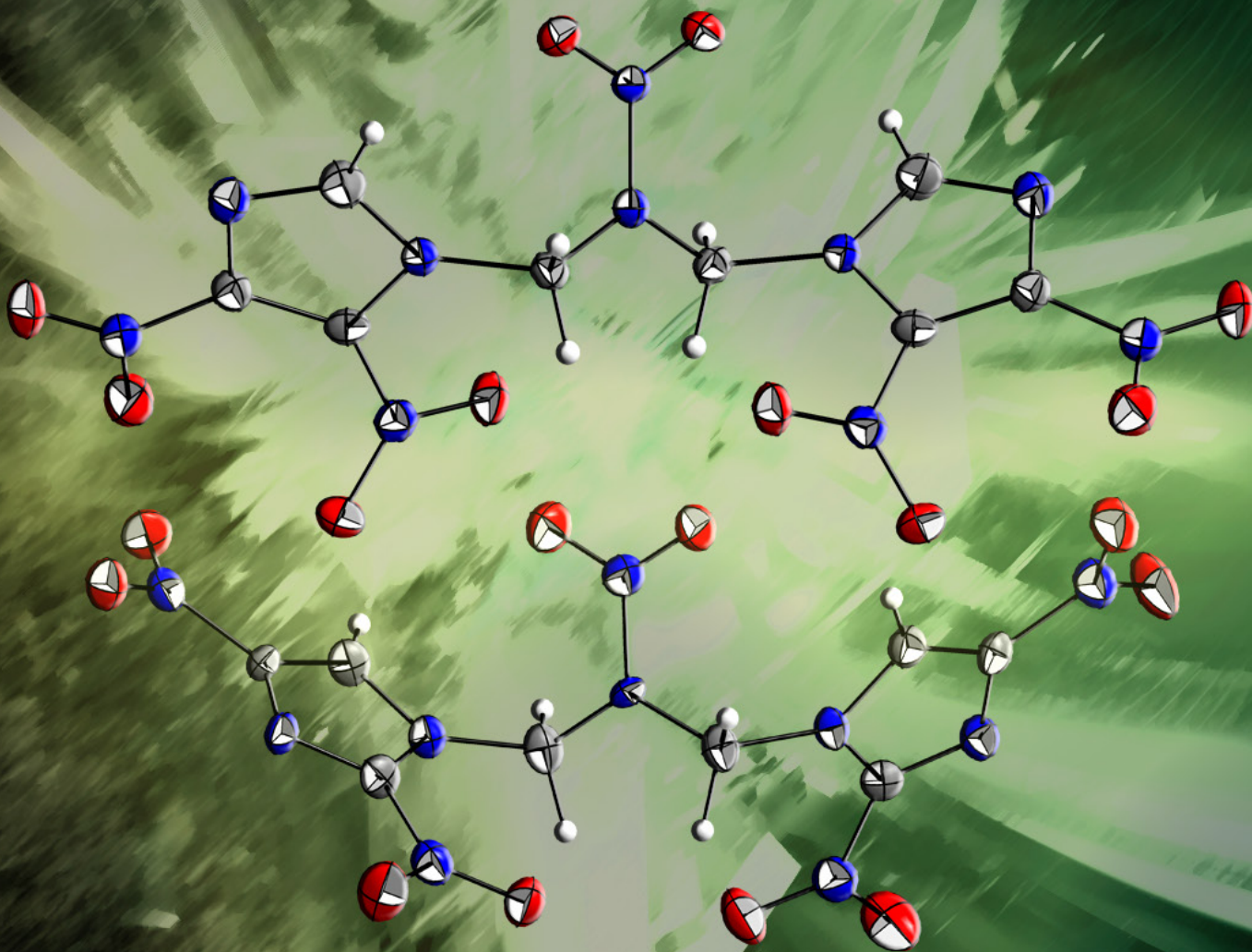
- [27] a) J. S. Murray, P. Lane and P. Politzer, *Mol. Phys.* **1995**, 85, 1-8; b) P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. Edward Grice and M. C. Concha, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, 573, 1-10; c) B. M. Rice and J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1770-1783.
- [28] P.Sjöber and T. Brinck in *HardSurf prgramm*, **2010**.



# Imidazol - Nitramine



$\text{X} = \text{NNO}_2\text{R}$ , OR





## Imidazol-Nitramine

*Im Rahmen dieses Kapitels wurden offenkettige Nitramine und offenkettige Ether in Alkylierungsreaktionen ausgehend von den heterozyklischen Systemen 2,4-Dinitroimidazol und 4,5-Dinitroimidazol dargestellt und diese vollständig über diverse analytische Methoden charakterisiert. Die dargestellten Substanzen wurden bzgl. ihrer Eignung als energetische Materialien untersucht, wobei die thermische Stabilität über dynamische Differenzkalorimetrie bestimmt wurde und die Stabilität gegenüber äußerer Stimuli wie Schlag, Reibung und Elektrostatik mit Hilfe der entsprechenden BAM Gerätschaften durchgeführt wurde. Der Fokus der Untersuchung lag hierbei auf der Aufklärung der Molekülstrukturen der alkylierten Dinitroimidazole. Diverse intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, sowie dipolare C–O- und N–O-Wechselwirkungen realisieren hohe Packungsdichten und führen so zu Materialien mit entsprechend guten*

*Leistungsparametern. Die Detonationsparameter wurden mit Hilfe der quantenmechanischen CBS-4M Methode und durch Anwendung des EXPLO5 Codes berechnet. Bezüglich ihrer Leistungsparameter sind die untersuchten Substanzen vergleichbar mit Pentaerythritoltetranitrat (PETN), wobei die drastisch höheren thermischen Stabilitäten und die verhältnismäßig niedrigen Schlagempfindlichkeiten diese Materialien für Anwendungen im Bereich unempfindlicher leistungsfähiger Explosivstoffe relevant machen könnten. Verglichen mit Sicherheitsexplosivstoffen wie Triaminotrinitrobenzol (TATB) zeigt speziell 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazopropan mit einer Detonationsgeschwindigkeit von  $8289 \text{ m s}^{-1}$  bei ausreichenden Sicherheitsspezifikationen (Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} = 257 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Schlagempfindlichkeit  $\text{IS} > 25 \text{ J}$ ) deutlich verbesserte Leistungsparameter.*





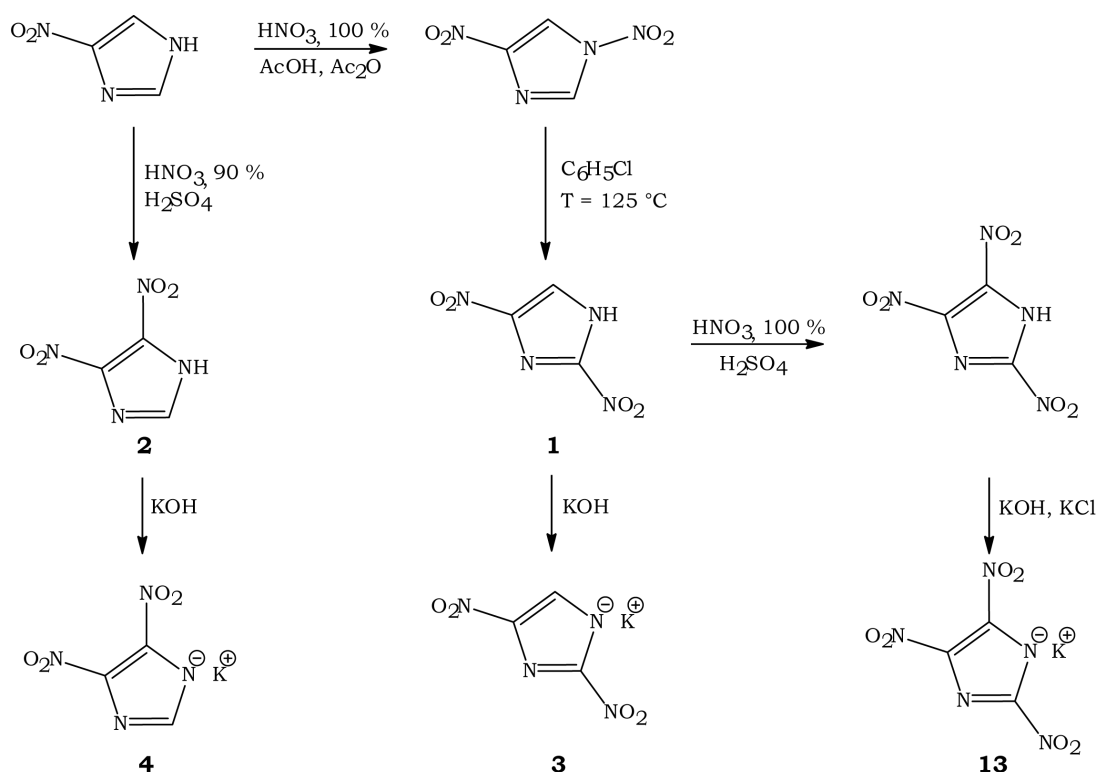
## 1 Einleitung

Die Suche nach neuen hochenergetischen Materialien für wehrtechnische Anwendungen erfordert Substanzen mit sehr guten Thermostabilitäten und geringer mechanischer Empfindlichkeit bei ausreichender Detonationsleistung. Da die Leistungsfähigkeit eines Explosivstoffes leider indirekt mit den mechanischen und thermischen Stabilitäten korreliert, sind Vorhersagen für sichere leistungsfähige Materialien schwer zu treffen<sup>[1]</sup>. Mögliche Kandidaten als potentielle Ersatzstoffe für die heutzutage Verwendung findenden zyklischen Nitramine RDX und HMX konnten in der Substanzklasse der Polynitroazole gefunden werden. Diese zeigen hohe thermische Stabilitäten, hohe Materialdichten und stellenweise erstaunliche Stabilitäten gegenüber mechanischer Stimuli<sup>[1]</sup>. Diverse Nitroderivate basierend auf den Imidazolzyklus wurden bzgl. ihrer energetischen Eigenschaften untersucht<sup>[2]</sup>. Speziell die C-NO<sub>2</sub> Derivate 2,4-Dinitroimidazol, bzw. 4,5-Dinitroimidazol sind als schlaginsensitive Explosivstoffe zu deklarieren, wobei sie bzgl. ihrer Detonationsleistung Triaminotrinitrobenzol (TATB), welches aufgrund seiner Insensitivität in Nuklearwaffensystemen Verwendung findet, überlegen sind. Die Arbeiten von NOVIKOV<sup>[3]</sup> zeigen, dass durch drastischere Reaktionsbedingungen bei der Nitrierung die Darstellung von 2,4,5-Trinitroimidazol möglich ist. Obgleich guter Detonationsleistungen, stellt die hohe Acidität der N-H-Funktion eine erhebliche Problematik bzgl. der Verträglichkeit in Explosivstoff-Formulierungen dar<sup>[4]</sup>. Ein möglicher Ausweg hierfür ist die Alkylierung der N-H-Funktion. 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazol (MTNI) wurde bereits von NOVIKOV<sup>[5]</sup> dargestellt, eine energetische und strukturelle Charakterisierung wurde von CHO et al. durchgeführt<sup>[6]</sup> und schließlich aufgrund der außergewöhnlichen Eigenschaften der Substanz als Explosivstoff von DAMAVARAPU<sup>[1]</sup> patentiert. Diverse Verfahren zur mehrstufigen Synthese von MTNI sind in der Literatur zu finden<sup>[7]</sup>, wobei die Gesamtausbeute ausgehend von Nitroimidazol 23 % beträgt. Durch die geringe Nucleophilie des 2,4,5-Trinitroimidazol-Anions sind gängige Methylierungsreagenzien wie Dimethylsulfat oder Methyljodid nur beschränkt verwendbar und es bedarf Reagenzien höherer Reaktivität wie Diazomethan<sup>[1, 6]</sup>. Desweiteren führt die Einführung der sterisch anspruchsvollen Methylfunktion, aufgrund der fehlenden intermolekularen Interaktionen, zu einer Reduzierung der Materialdichte auf 1.768 g cm<sup>-3</sup>. Aufgrund der beschriebenen systembedingten Nachteile bzgl. Reaktivität und Materialdichte werden im Rahmen dieses Kapitels die Alkylierungsprodukte der Dinitroimidazolsysteme 2,4-Dinitroimidazol und 4,5-Dinitroimidazol mit Chloromethylnitraminen bzw. analogen System untersucht. Die Kombination von offenkettigen Nitraminen mit temperaturstabilen insensitiven Dinitroimidazolsystemen stellt somit einen systematischen Zugang zu thermostabilen, insensitiven HEDM (*High Energy Dense Materials*) dar. Die Einführung der Nitraminfunktionalität bewirkt, wie schon in anderen Kapiteln gezeigt, aufgrund der zusätzlich möglichen Interaktionen höhere Materialdichten und dementsprechend bessere Detonationsleistungen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

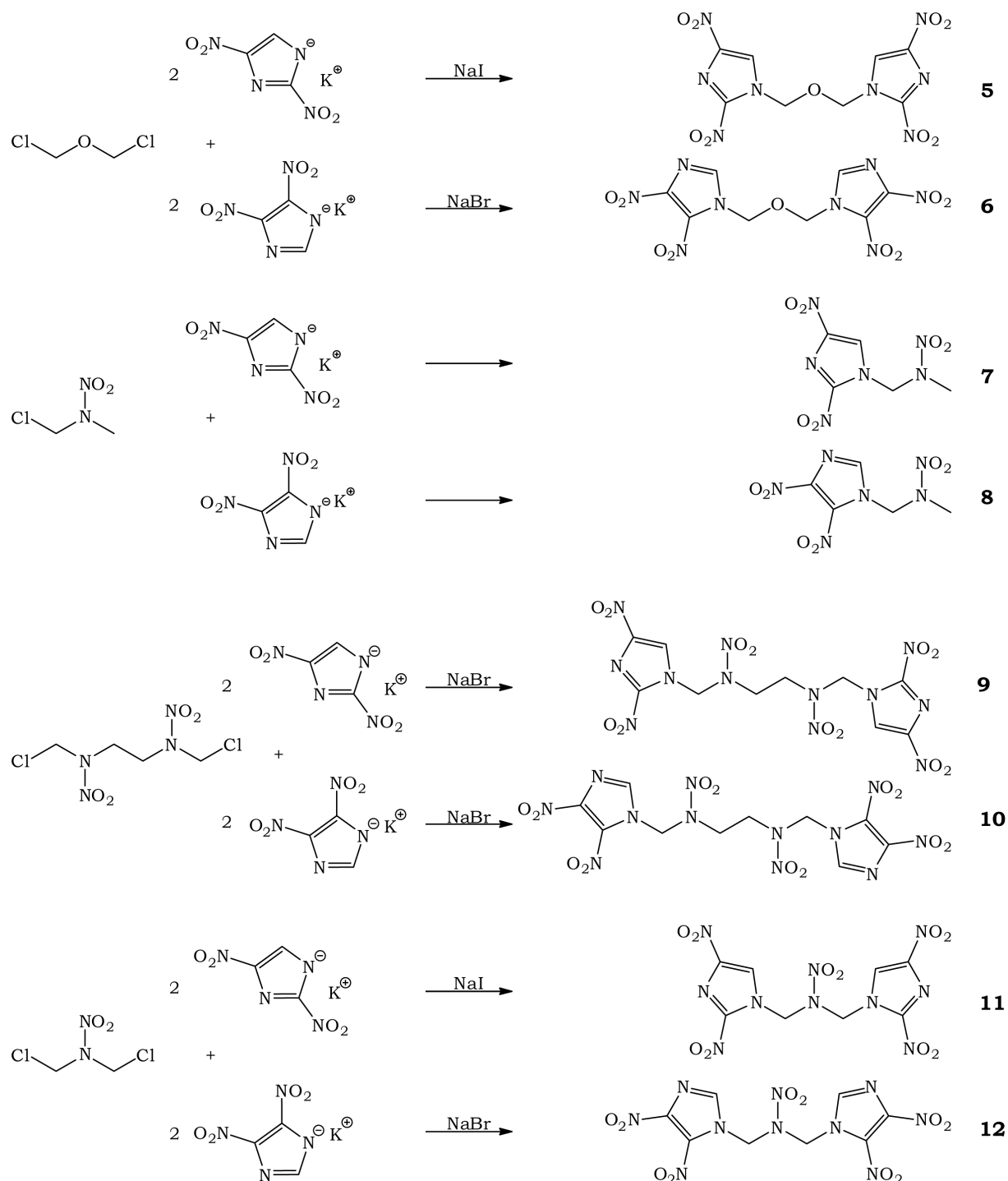
### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung nitrierter Imidazolzyklen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-Nitroimidazol. Während die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung bei 100 °C mit ausreichender Selektivität zum 4,5-Dinitroimidazol (**2**) führt<sup>[8]</sup>, entsteht bei kinetisch kontrollierter Nitrierung mit dem System Acetylnitrat zunächst 1,4-Dinitroimidazol, welches anschließend in hochsiedenden Lösemitteln wie Chlorbenzol bei ca. 115 °C in die thermodynamisch stabilere Form des 2,4-Dinitroimidazols (**1**) isomerisiert<sup>[9]</sup>. Dieser Zugang stellt gegenüber den von LANCINI et al. beschriebene Weg über die Nitrierung des 2-Nitroimidazol<sup>[10]</sup> einen erheblichen Vorteil dar. Mechanistisch wurde die thermische Umlagerung von BULUSU et al. als [1,5]-sigmatrope-Umlagerung interpretiert, wobei in Folgereaktionen sowohl Denitrierung zum 4-Nitroimidazol bzw. Nitrierung zu einem Trinitroimidazol-Derivat beobachtet werden konnte<sup>[2b]</sup>. Eine selektive Darstellung von 2,4,5-Trinitroimidazol ist ausgehend von 2,4-Dinitroimidazol (**1**) durch Nitrierung in Schwefelsäure bei 100 °C möglich<sup>[1]</sup>. Jedoch erfolgt aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften keine Isolierung als freie Säure, sondern in Form des Kaliumsalzes **13**. Für die nachfolgenden Alkylierungsreaktionen wurden die Kaliumsalze **3** und **4** ausgehend von den freien Säuren **1** und **2** durch stöchiometrischen Umsatz mit Kaliumhydroxid dargestellt.



**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung nitrierter Imidazole.

Bedingt durch die hohe Reaktivität von Bischloromethylether bzw. der untersuchten Chloromethylnitramine 1-Chloro-2-nitrazapropen, 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazapropen und 1,3-Dichloro-2-nitrazapropen gegenüber nucleophilen Agenzien konnten durch Umsetzung in aprotischen Medien die 2,4-Dinitroimidazolyl bzw. 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen **5–12** dargestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution wurde für 4,5-Dinitroimidazol-Systeme signifikant größer gefunden, als für 2,4-Dinitroimidazol-Systeme. Dementsprechend wurde zu Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Natriumbromid bzw. Natriumiodid transhalogeniert.



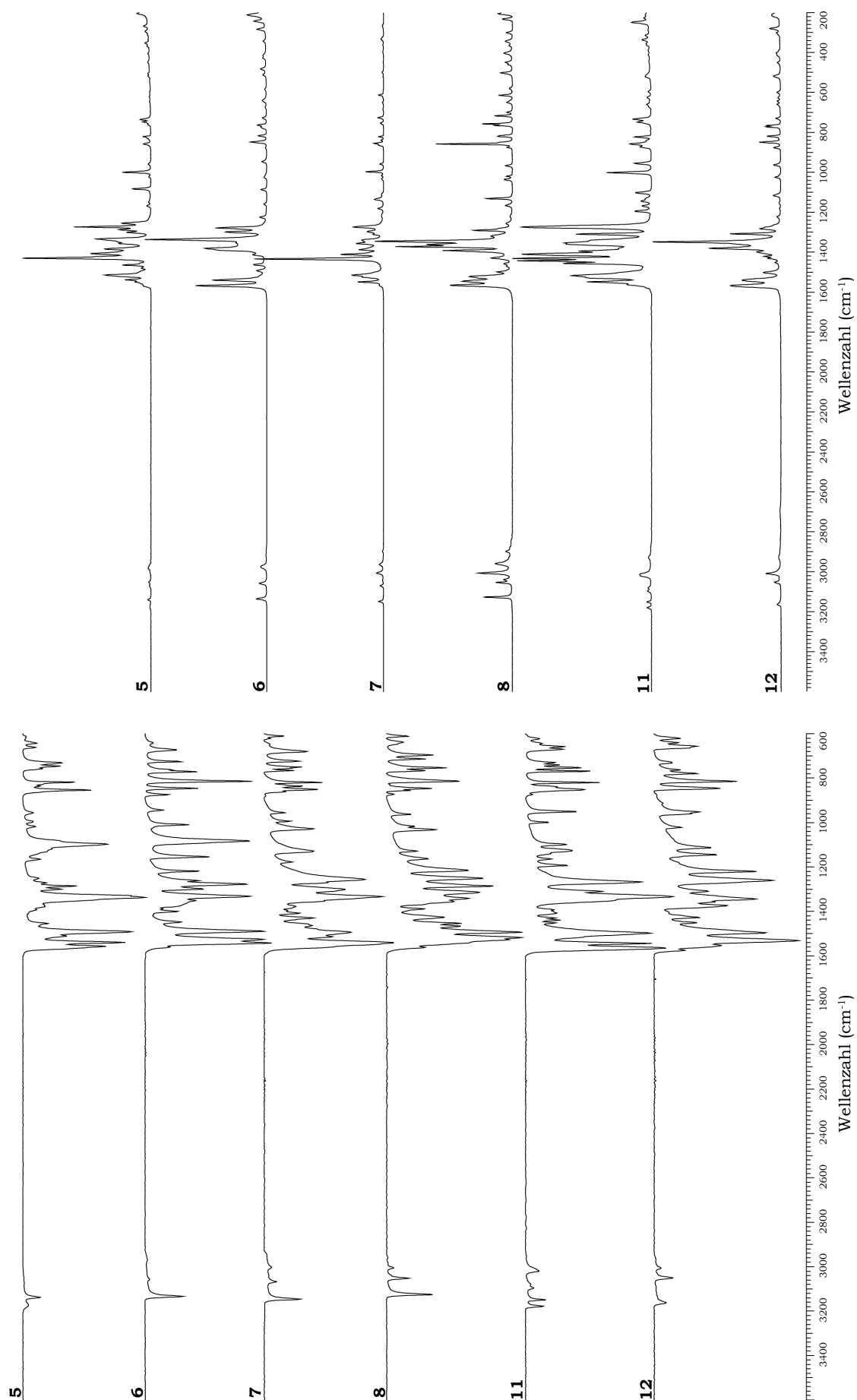
**Abbildung 2:** Reaktionsschemata zur Darstellung der Nitroimidazol substituierten HE **5–12**.

Da bei Verwendung von Natriumiodid in einer Nebenreaktion Iod entsteht, wurde für die reaktiveren 4,5-Dinitroimidazolyl substituierten Systeme lediglich Natriumbromid verwendet. Die für 2,4-Dinitroimidazol<sup>[11]</sup> und 4,5-Dinitroimidazol<sup>[12]</sup> beschriebenen nucleophilen Substitutionen der Kohlenstoff gebundenen Nitrogruppen durch Chlorid-Anionen<sup>[13]</sup> konnten für die untersuchten Systeme nicht beobachtet werden. Die Umsetzung von Kalium-3,4,5-trinitroimidazolat (**13**) mit 1-Chloro-2-nitrazapropan ergab nicht das gewünschte Reaktionsprodukt, sondern zeigte lediglich eine Zersetzung des Trinitroimidazolat-Systems. Auch eine Nitrierung ausgehend von den Nitramin-Derivaten **7** und **8** mittels Nitroniumtetrafluoroborat lieferte nicht das alkylierte Trinitroimidazol, sondern führte zu einer Zersetzung der Alkylnitraminfunktion. Obgleich eine säulenchromatographische Reinigung der dargestellten Nitraminoalkylderivate über Kieselgel möglich ist, zersetzen die Verbindungen in schwach saurer Umgebung. Für die Nitramine **7** und **8** konnten anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen die Zersetzungsprodukte Methylnitramin, sowie Bisnitraminomethylether nachgewiesen werden.

### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der dargestellten Substanzen wurden Infrarot-Spektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie RAMAN-Spektren durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die Schwingungsspektren der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 3 dargestellt.

Die C-H-Valenzschwingungen der untersuchten Verbindungen erscheinen im Wellenzahlbereich zwischen 3180–2950 cm<sup>-1</sup>. Während die aromatischen C-H-Schwingungen der 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Systeme zwischen 3180–3146 cm<sup>-1</sup> liegen, werden die Schwingungsbanden der 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Systeme bei 10–20 cm<sup>-1</sup> niedrigerer Energie gefunden. Die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen sind verglichen hierzu zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, wobei die Schwingungsbanden von **11** und **12** gegenüber den anderen präsentierten Verbindungen bei höherer Energie zu beobachten sind. Die asymmetrische N-NO<sub>2</sub>-Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  ist im Bereich zwischen 1576–1561 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, während die analogen C-NO<sub>2</sub>-Streckschwingungen der Imidazole als intensive Schwingungsbanden zwischen 1548–1490 cm<sup>-1</sup> auftreten. Sämtliche 2,4-Dinitroimidazol-Derivate zeigen eine charakteristische RAMAN-intensive Schwingungsbande bei ca. 1430 cm<sup>-1</sup>, während für die 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivate die Schwingungsbande bei ca. 1345 cm<sup>-1</sup> als Charakteristikum identifiziert werden kann. Aufgrund der Komplexizität der untersuchten Systeme entfällt eine Zuordnung der symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_s(\text{NO}_2)$  der C-NO<sub>2</sub>-, sowie N-NO<sub>2</sub>-Funktionen. Für die offenkettigen Ether **5** und **6** werden die C-O-Valenzschwingungen bei 1098 cm<sup>-1</sup> bzw. 1095 cm<sup>-1</sup> gefunden.



**Abbildung 3:** RAMAN-(oben) und IR-Spektren (unten) der Nitroimidazol substituierten HE.

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  sowie  $^{14}\text{N}$ -NMR-Experimente an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt wurde hierfür  $D_6$ -Aceton als Lösemittel werden. Die chemischen Verschiebungen sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 relativ zu TMS in ppm angegeben.

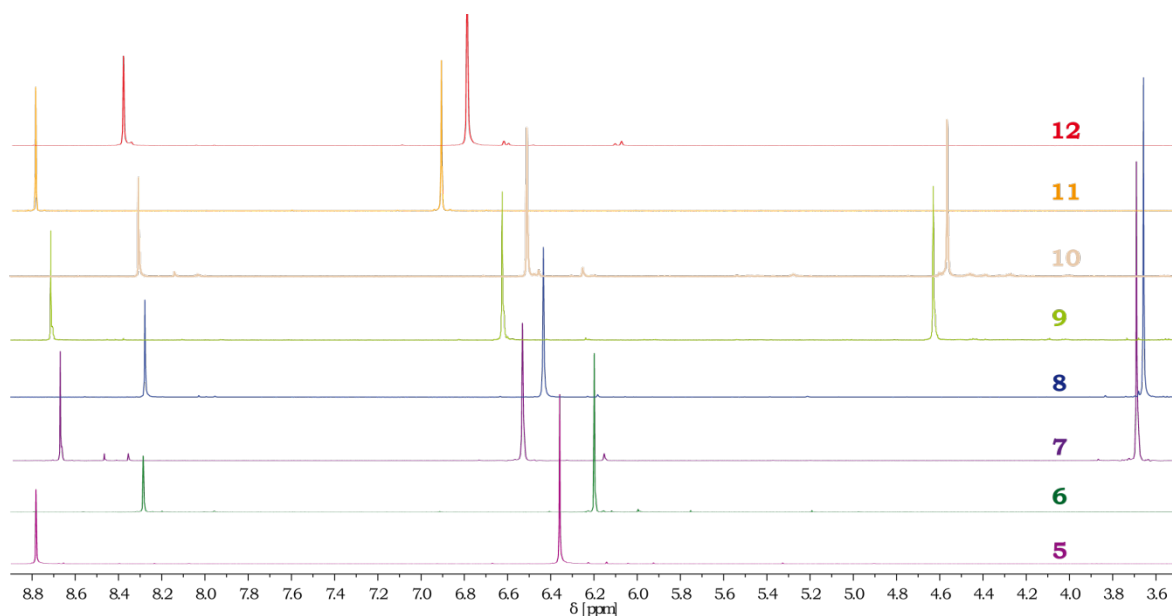


Abbildung 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 5–12.

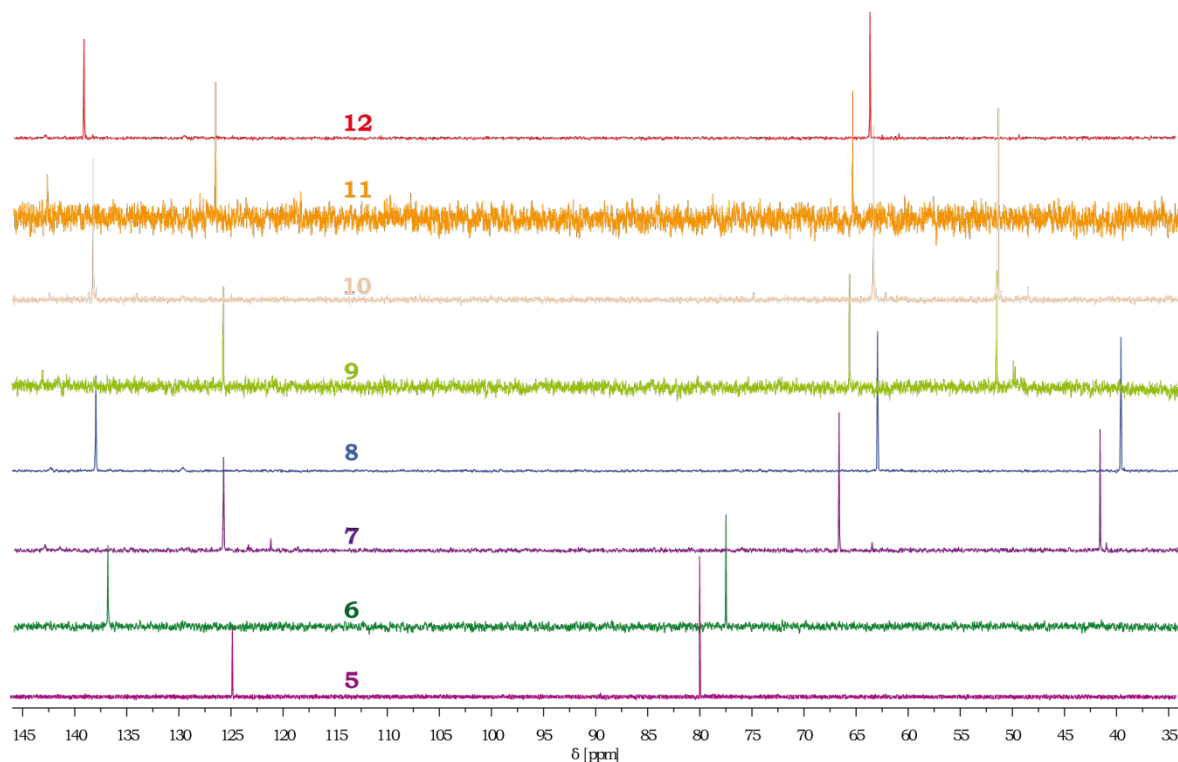


Abbildung 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 5–12.

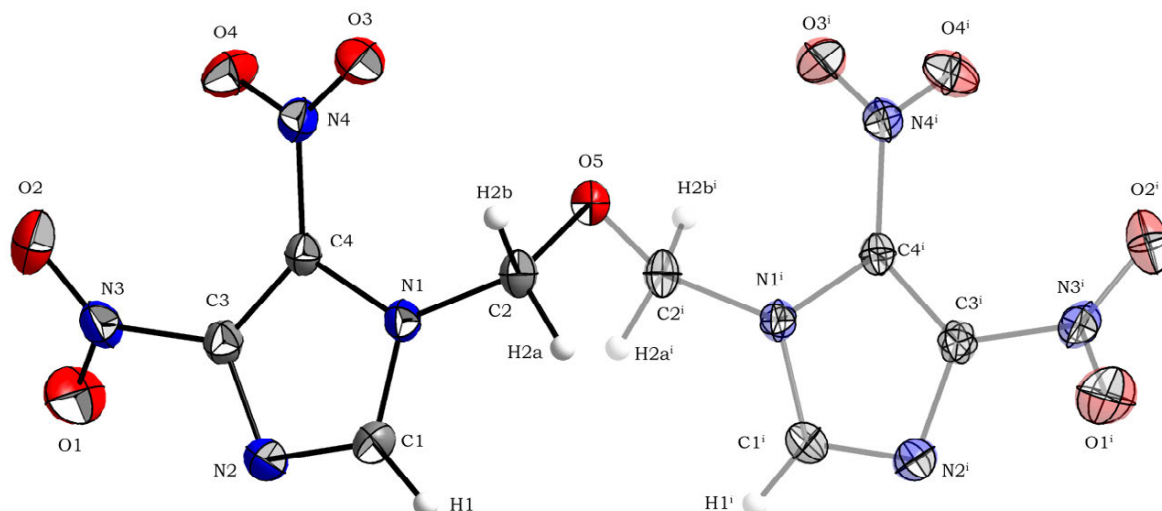
Während die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der aromatischen Protonen im Falle der 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen zwischen 9.04–8.70 ppm zu beobachten sind, zeigen die 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen eine Verschiebung in Richtung Hochfeld und sind als Resonanzen bei 8.39–8.28 ppm zu erkennen. Für die Methylenprotonen zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die chemischen Verschiebungen der 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivate sind um 0.17–0.12 ppm gegenüber den 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivaten in Richtung Tieffeld verschoben. Die Resonanzen der terminalen Methylfunktion werden für **7** und **8** mit 3.70 ppm bzw. 3.66 ppm gefunden. Verglichen hierzu sind die Resonanzen von **9** und **10** mit 4.63 ppm bzw. 4.57 ppm in Richtung Tieffeld verschoben. Im Falle der  $^{13}\text{C}$ -Experimente konnte trotz längerem *pulse delay* die Resonanzen einiger quartärer Kohlenstoffe nicht beobachtet werden, was sich in der schlechten Löslichkeit der Substanzen in organischen Lösemitteln begründet. Die aromatischen C–H-Resonanzen der 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen erscheinen zwischen 139.1–136.8 ppm, während die 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen bei 127.5–124.3 ppm zu finden sind. Die chemischen Verschiebungen der Methylenkohlenstoffe erscheinen in einem Resonanzbereich zwischen 65.3–62.1 ppm, wobei die 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Verbindungen Richtung Tieffeld verschoben sind. Die offenkettigen Ether **5** und **6** sind als Resonanzen bei 78.6 ppm bzw. 76.3 ppm zu erkennen. Eine Charakterisierung der dargestellten Substanzen durch  $^{14}\text{N}$ -Experimente ist aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung der Nitrogruppen nicht möglich.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl) ether (**6**)

Die röntgenographische Untersuchung von **6** konnte anhand von Einkristallen, welche über Diffusionskristallisation aus Aceton-Dichlormethan gewonnen wurden, durchgeführt werden. 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl) ether (**6**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus einem halben Molekül **6** zusammensetzt. Die Dichte wurde bei 173(2) K mit  $1.846\text{ g cm}^{-3}$  bestimmt. Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 6, die Anordnung im Kristall in Abbildung 7 wiedergegeben.

Die Molekülstruktur von **6** zeigt  $\text{C}_2$ -Symmetrie bzgl. der Sauerstoffposition O5. Die 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten stehen annähernd parallel zueinander, wobei der Ebenenwinkel der Imidazolringe  $4.3(1)^\circ$  beträgt. Die C–N-Bindungslängen der Nitrofunktion werden mit  $1.457(2)\text{ \AA}$  bzw.  $1.432(2)\text{ \AA}$  gefunden und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen des Imidazol-Ringsystems deutlich verlängert. Der extreme Elektronenzug der Nitrogruppen bedingt deutliche Unterschiede in den C–N-Bindungslängen im Imidazolring, welche für C1–N2 mit  $1.317(2)\text{ \AA}$  am kürzesten und für C4–N1 mit  $1.375(2)\text{ \AA}$  am längsten gefunden werden.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur von 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl) ether (**6**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [1-x, y, 0.5-z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C3-N3 1.457(2), C4-N4 1.432(2), C2-N1 1.474(2), C1-N1 1.355(2), C1-N2 1.317(2), C3-N2 1.343(2), C4-N1 1.375(2), C3-C4 1.358(2), C2-O5 1.407(2).

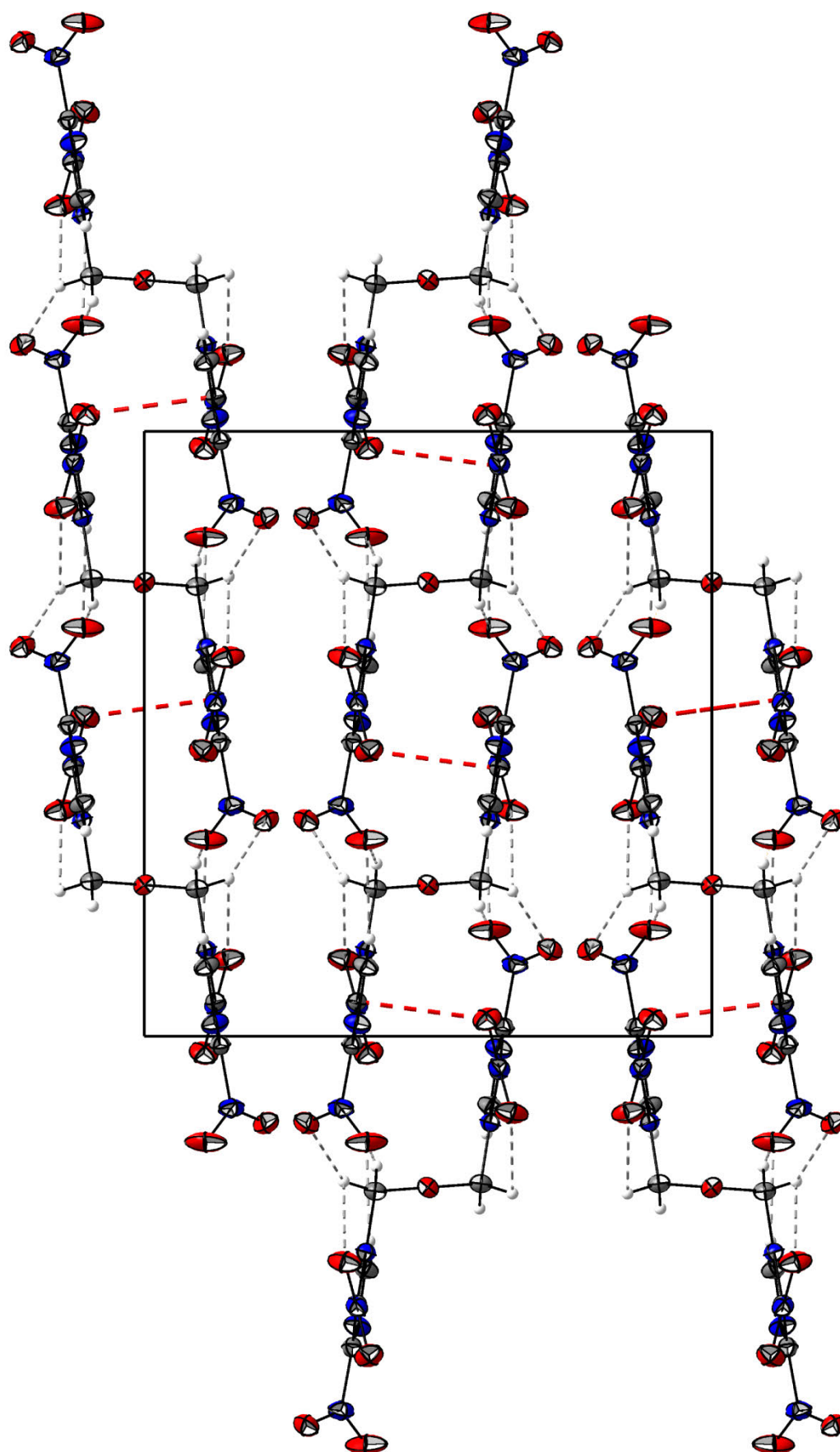
Die C2-N1-Bindungslänge ist für eine  $C_{sp^3}-N_{sp^2}$  Umgebung<sup>[14]</sup> mit 1.474(2) Å signifikant verlängert. Dies stellt ein Charakteristikum sämtlicher im Rahmen dieses Kapitels präsentierte Verbindungen dar. Die Verdrehung der Nitrogruppen mit 22.7(1)° für N4O3O2 und 38.3(1)° für N3O1O2 relativ zur Imidazolebene ist eine Konsequenz des sterischen Anspruches vicinaler Nitrofunktionen, sowie der auftretenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Diese sind relativ zur Summe ihrer VAN DER WAALS Radien in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **6**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1-H1...O1	0.900 Å	2.385 Å	3.214 Å	153.26°	-0.335 Å inter
C2-H2b...O3	0.954 Å	2.465 Å	2.852 Å	104.13°	-0.255 Å intra
C2-H2b...O2	0.954 Å	2.467 Å	3.325 Å	149.68°	-0.253 Å inter
C2-H2a...O1	0.966 Å	2.573 Å	3.476 Å	155.62°	-0.147 Å inter
C2-H2a...O2	0.966 Å	2.699 Å	3.136 Å	108.04°	-0.021 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C-O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C4-O4	2.998 Å
				C1-O3	3.123 Å

Aufgrund des starken Elektronenzuges der 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten müssen bei der Diskussion der Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **6** neben der aziden C-H-Funktion des Imidazols nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Methylenprotonen berücksichtigt werden. Sämtliche nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen intermolekularer Natur werden mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe an C4-Position des Imidazolringes ausgebildet. Die Nitrogruppe an C5-Position bildet lediglich



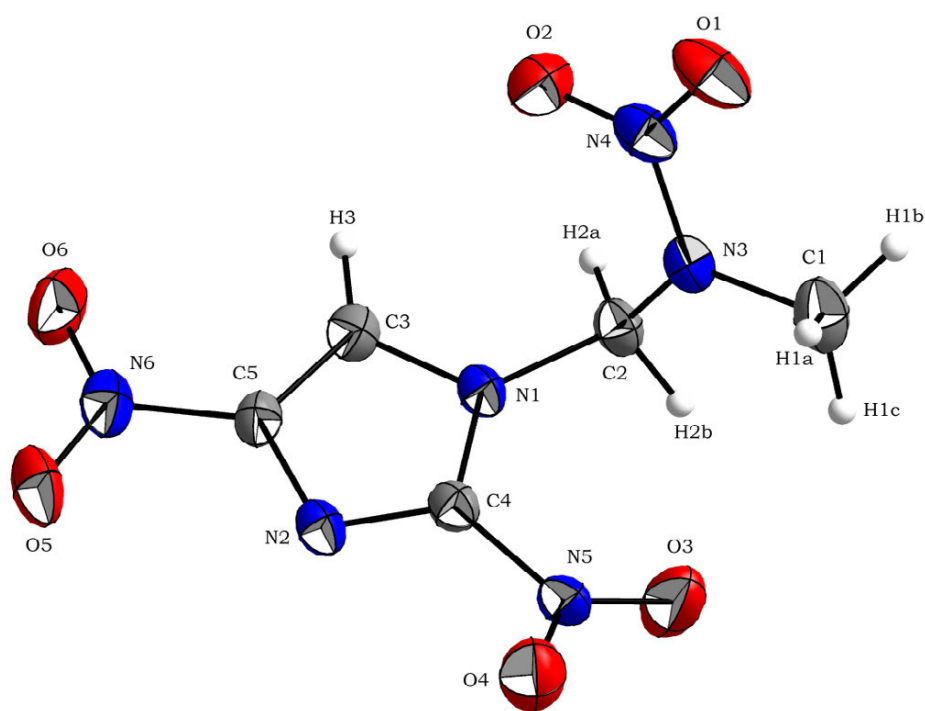


**Abbildung 7:** Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen dargestellt, dipolarer C4-O4-Kontakt ist rot gebrochen hervorgehoben.

einen intramolekularen Kontakt zu den benachbarten Methylenprotonen aus. Zusätzlich existieren dipolare C–O-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen C4 bzw. C1 mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe in C4 Position, welche hochgradig gerichtet sind und deutlich kürzer gefunden werden als die Summe der VAN DER WAALS Abstände von Kohlenstoff und Sauerstoff (3.22 Å)<sup>[15]</sup>.

### 2.2.2 1-(2,4-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (7)

Zur Bestimmung der Kristallstruktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **7** konnten geeignete Einkristalle mittels Diffusionskristallisation aus Aceton-Dichlormethan gewonnen werden. 1-(2,4-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**7**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.735 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 8 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 9 wiedergegeben.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von 1-(2,4-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**7**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N4 1.359(2), C4–N5 1.465(2), C5–N6 1.443(2), C2–N1 1.485(2), C2–N3 1.430(2), C1–N3 1.460(2), C4–N1 1.364(2), C4–N2 1.298(2), C3–N1 1.360(2), C5–N2 1.356(2), C3–C5 1.363(2).

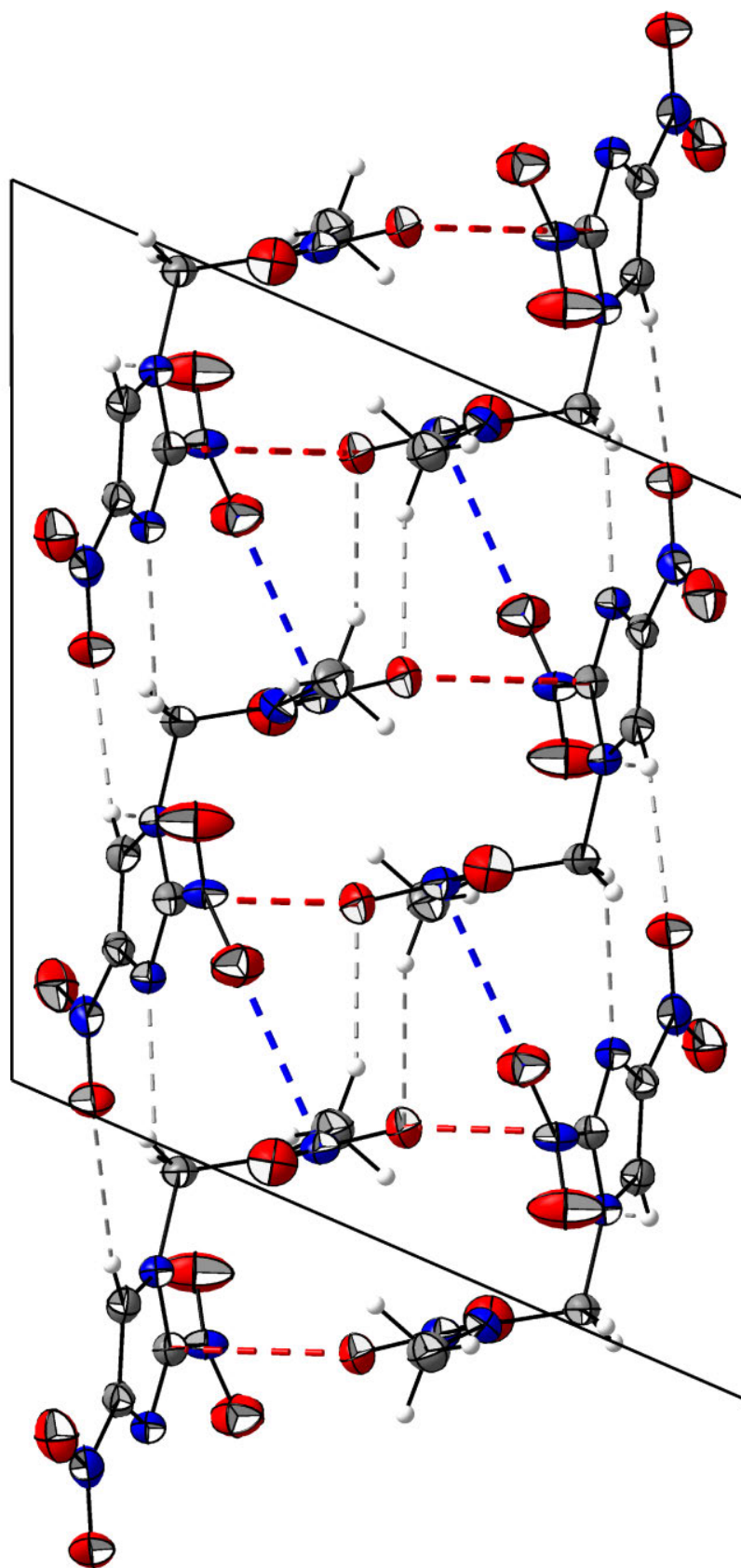
Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird mit 1.359(2) Å signifikant kürzer gefunden als die C–N-Bindungslängen der Imidazol-gebundenen Nitrofunktionen mit 1.465(2) Å bzw. 1.443(2) Å. Die Ursache hierfür liegt in der für Nitramin systemtypischen konjugativen Beteiligung des Amin-Elektronenpaares. Die Struktur um N3 lässt sich als annähernd planar beschreiben, wobei die Bindungswinkelsumme um N3 mit 358.8° gefunden wird und der Aminobiegewinkel 11.8(2)° beträgt. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des 2,4-Dinitroimidazolrings variieren mit 1.298(2)–1.364(2) Å, wobei C4–N2 in

Analogie zur freien Säure 2,4-Dinitroimidazol<sup>[16]</sup> am kürzesten gefunden wird. Innerhalb der Alkylnitraminkette wird die dem 2,4-Dinitroimidazolyl-Substituenten zugewandte Bindung C2–N1 mit 1.485(2) Å signifikant länger gefunden als für eine C<sub>sp3</sub>–N<sub>sp2</sub> Umgebung<sup>[14]</sup> zu erwarten ist. Die Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Imidazolebene ist mit 21.7(1)° für die Nitrogruppe N5O3O4 bzw. 3.7(1)° für die Nitrogruppe N6O5O6 deutlich stärker ausgeprägt als für die freie Säure 2,4-Dinitroimidazol, die nach BRACUTI<sup>[16]</sup> 0.7° bzw. 7.9° beträgt. Die Ursache hierfür ist in den vorhandenen intra-, sowie intermolekularen Wechselwirkungen von **7** zu sehen, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

**Tabelle 2:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **7**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C2–H2b···O3	0.986 Å	2.369 Å	2.862 Å	110.09°	–0.351 Å intra
C1–H1c···O3	1.010 Å	2.426 Å	3.113 Å	124.61°	–0.294 Å intra
C3–H3···O3	0.969 Å	2.579 Å	3.241 Å	125.58°	–0.141 Å inter
C2–H2b···N2	0.986 Å	2.633 Å	3.234 Å	119.43°	–0.117 Å inter
C1–H1b···O1	0.957 Å	2.629 Å	3.425 Å	140.87°	–0.091 Å inter
C3–H3···O5	0.969 Å	2.674 Å	3.580 Å	155.77°	–0.046 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[15]</sup>				N4–O4	2.886 Å
				N3–O4	2.901 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C4–O1	2.946 Å
				C2–O6	3.168 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[15]</sup>				O4–O6	2.905 Å
				O2–O3	2.980 Å

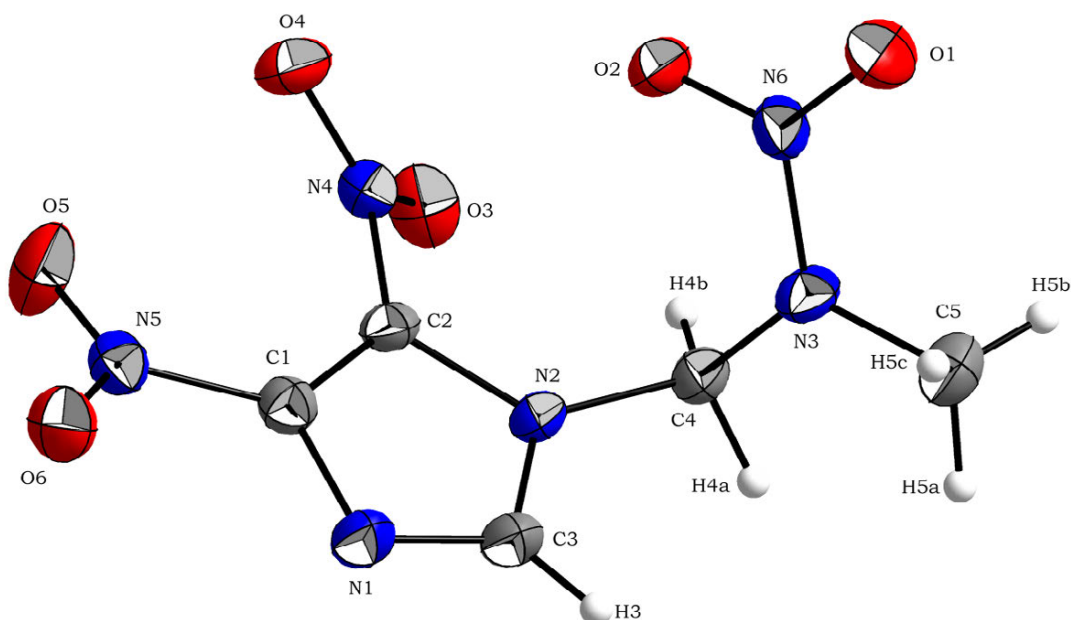
Die identifizierten nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen C2–H2b···O3 und C1–H1c···O3 führen zu einer intramolekularen Absättigung der Funktionalitäten und bedingen aufgrund der gefundenen Konformation von **7** den dipolaren Charakter der Verbindung. Zwischen den Molekülen existieren nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen aromatischer C–H-Funktion und beiden Nitrogruppen des Imidazolrings. Während die aufgeführten Wechselwirkungen C2–H2b···N2 und C1–H1b···O1 als schwache Interaktionen elektrostatischer Natur eingestuft werden können, sind die dipolar vorhandenen N–O- und C–O-Wechselwirkungen strukturbestimmend. Die starke Verdrehung der Nitrogruppe N5O3O4 wird durch die hochgradig gerichteten dipolaren Wechselwirkungen N4–O4 und N3–O4 verursacht, welche mit 2.886 Å bzw. 2.901 Å deutlich kleiner als die Summe der VAN DER WAALS Radien von Stickstoff und Sauerstoff sind<sup>[15]</sup>. Zusätzlich konnte die starke dipolare Wechselwirkung C4–O1 zwischen Imidazolkohlenstoff und Sauerstoffatom der Nitraminfunktion mit 2.946 Å identifiziert werden. Die dipolare Struktur von **7** führt zu weiteren dipolaren Wechselwirkungen des Typs C–O welche zwischen den Methylenkohlenstoff und den Nitrogruppen des Imidazols wirksam sind.



**Abbildung 9:** Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen dargestellt, die dipolare N-O-Wechselwirkung N4-O4 ist blau gebrochen, die dipolare C-O-Wechselwirkung C4-O1 ist rot gebrochen hervorgehoben.

### 2.2.3 1-(4,5-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**8**)

Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung an **8** konnten mittels Diffusionskristallisation aus Acteon-Dichlormethan erhalten werden. **8** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.767 \text{ g cm}^{-3}$  bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10, die Anordnung im Kristall in Abbildung 11 und Abbildung 12 wiedergegeben.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von 1-(4,5-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**8**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N6 1.361(3), C1–N5 1.447(4), C2–N4 1.431(4), C4–N2 1.468(4), C4–N3 1.430(4), C5–N3 1.458(4), C3–N1 1.309(4), C3–N2 1.349(4), C1–N1 1.355(4), C2–N2 1.390(4), C1–C2 1.362(4).

Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird im Rahmen der experimentellen Standardabweichung für **8** mit 1.361(3) Å identisch zu der entsprechenden N–N-Bindungslänge des Konstitutionsisomeren **7** gefunden. Die Struktur um N3 ist ideal planar, wobei die Summe der Bindungswinkel  $359.7^\circ$  betragen und der Aminobiegewinkel mit  $5.7(4)^\circ$  bestimmt wurde. Die C–N-Bindungslängen der Nitrogruppen des Imidazolrings betragen 1.447(4) Å bzw. 1.431(3) Å. Innerhalb des Imidazolrings zeigen die C–N-Bindungslängen deutliche Unterschiede, was auf eine Lokalisierung der Doppelbindungen, in Folge des starken Elektronzuges der benachbarten Nitrofunktionalitäten hindeutet. Die C–N-Bindungslängen werden analog zur Molekülstruktur von 4,5-Dinitroimidazol<sup>[17]</sup> für C3–N1 mit 1.309(4) Å am kürzesten und für C2–N2 mit 1.390(4) Å am längsten gefunden. Analog zu dem bereits diskutierten System wird für die Alkylnitraminkette die dem 4,5-Dinitroimidazol zugewandte C–N-Bindung mit 1.468(4) Å, im Vergleich zu den weiteren Bindungslängen innerhalb der Alkylnitraminkette, signifikant verlängert. Die Verdrehung der Nitrogruppe relativ zur Imidazolebene beträgt  $16.5(2)^\circ$  für die Nitrofunktion an C4-Position und  $41.5(2)^\circ$  für die Nitrofunktion an C5-Position. Im Vergleich zur freien Säure 4,5-Dinitroimidazol<sup>[17]</sup> ist die Verdrehung deutlich stärker ausgeprägt, was neben dem sterischen Anspruch vicinaler Nitrogruppen auf

Packungseffekte innerhalb der Kristallstruktur zurückgeführt werden kann. Alle intra-, sowie intermolekular auftretenden Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **8** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

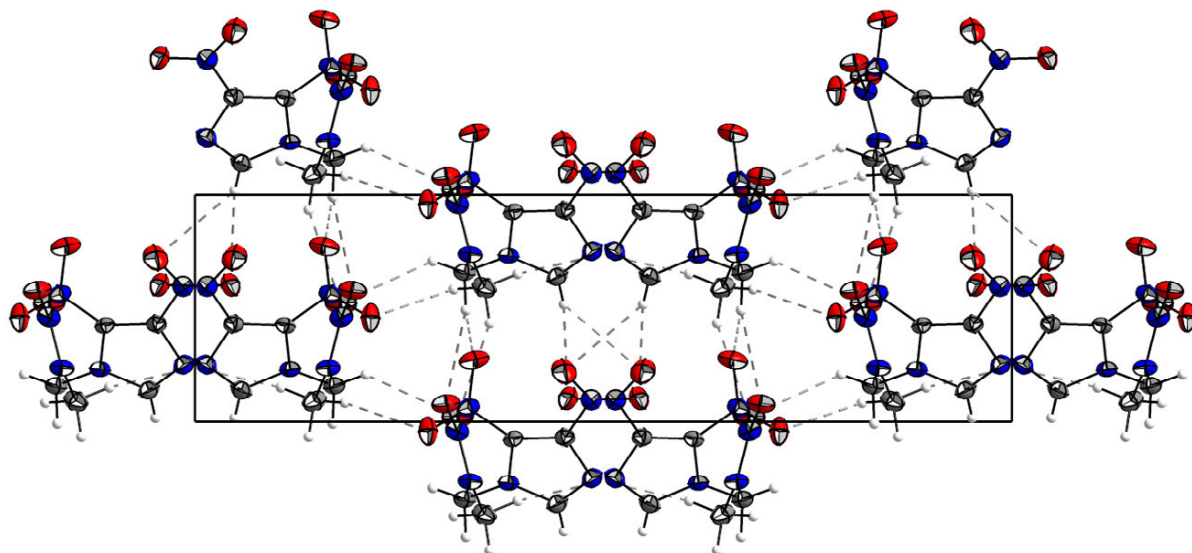
**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **8**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C4-H4b...O3	0.950 Å	2.339 Å	2.986 Å	124.90°	-0.381 Å intra
C4-H4a...O2	0.967 Å	2.456 Å	3.398 Å	164.76°	-0.264 Å inter
C5-H5a...O1	0.975 Å	2.534 Å	3.355 Å	141.73°	-0.186 Å inter
C5-H5c...N1	1.003 Å	2.589 Å	3.446 Å	143.41°	-0.161 Å inter
C3-H3...O6	0.906 Å	2.605 Å	3.482 Å	163.09°	-0.115 Å inter
C3-H3...O5	0.906 Å	2.657 Å	3.356 Å	134.66°	-0.063 Å inter
C4-H4a...O4	0.967 Å	2.667 Å	3.209 Å	115.95°	-0.053 Å inter
C4-H4b...O1	0.950 Å	2.691 Å	3.457 Å	138.05°	-0.029 Å inter
C5-H5b...O3	0.928 Å	2.698 Å	3.154 Å	111.13°	-0.022 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[15]</sup>				N4-O1	2.963 Å
				N6-O6	2.992 Å
				N3-O3	3.005 Å
				N4-O5 <sup>intra</sup>	3.042 Å
				N4-O2 <sup>intra</sup>	2.705 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C-O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C4-O3	3.039 Å
C5-O3	3.154 Å	C2-O6	3.188 Å	C1-O6	3.204 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O-O) < 3.04 Å <sup>[15]</sup>				O1-O3	2.831 Å

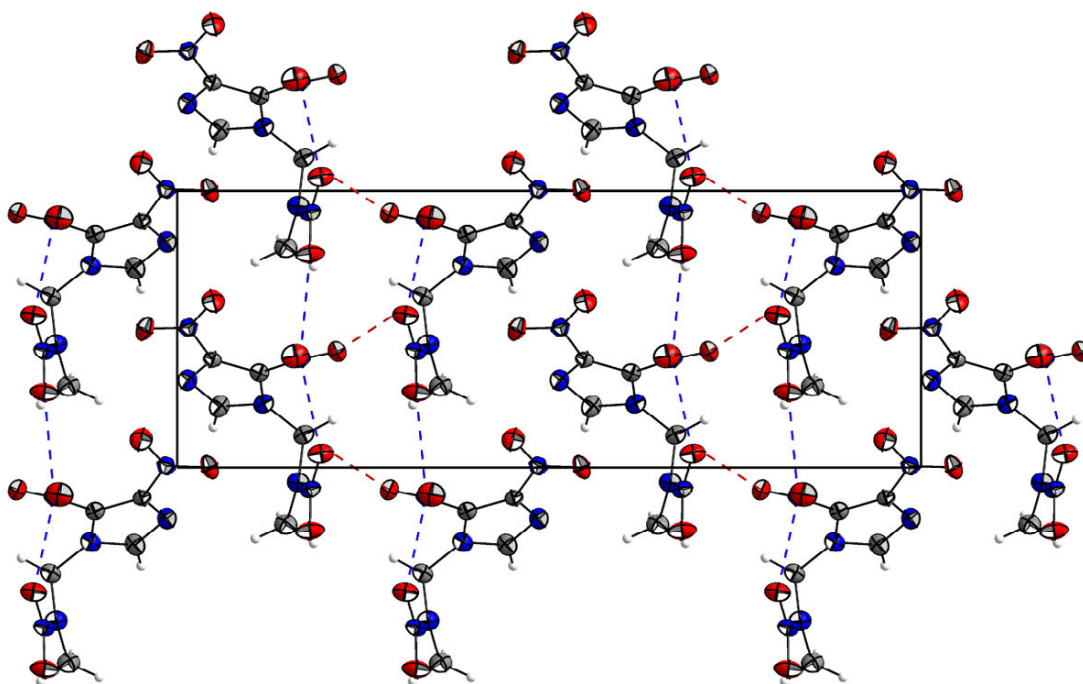
Aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten müssen sowohl die C-H-Funktion als auch die Methylenbrücke für die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden. Wie für das Konstitutionsisomere **7** tritt auch für **8** eine intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Methylenprotonen mit den Sauerstoffatom der Nitrofunktion in C5-Position auf. Die azide C-H-Funktion des 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten bildet nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe an C4-Position aus, während die Protonen der Methylenbrücke sowohl nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der 5-Nitro-Position am Imidazol, als auch zu den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion eingehen. Aufgrund der dipolaren Struktur von **8** treten Interaktionen der terminalen Methylgruppe mit dem Imidazolstickstoff, als auch mit den Sauerstoffatomen der Nitrofunktionen auf. Desweiteren existieren hochgradig gerichtete dipolare Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff, sowie zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Nitrogruppe an C5 des Imidazolrings bildet sowohl intra-, als auch intermolekulare dipolare N-O-Wechselwirkungen zu den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion aus, wobei die Kontaktabstände hierfür mit 2.705 Å und 2.963 Å deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Abstände von 3.07 Å<sup>[15]</sup> liegen. Zusätzlich existieren diverse weitere dipolare C-O- und N-O-Wechselwirkungen, welche von den



Sauerstoffatomen O3 und O6 ausgebildet werden und zur oben diskutierten Verdrehung der Nitrogruppen am Imidazolzyklus führen. Als Konsequenz dieser attraktiven dipolaren Wechselwirkungen kann für **8** eine O–O-Wechselwirkung der involvierten Sauerstoffatome O1–O3 aufgezeigt werden, welche mit 2.831 Å deutlich kürzer gefunden wird, als die Summe der VAN DER WAALS Radien.



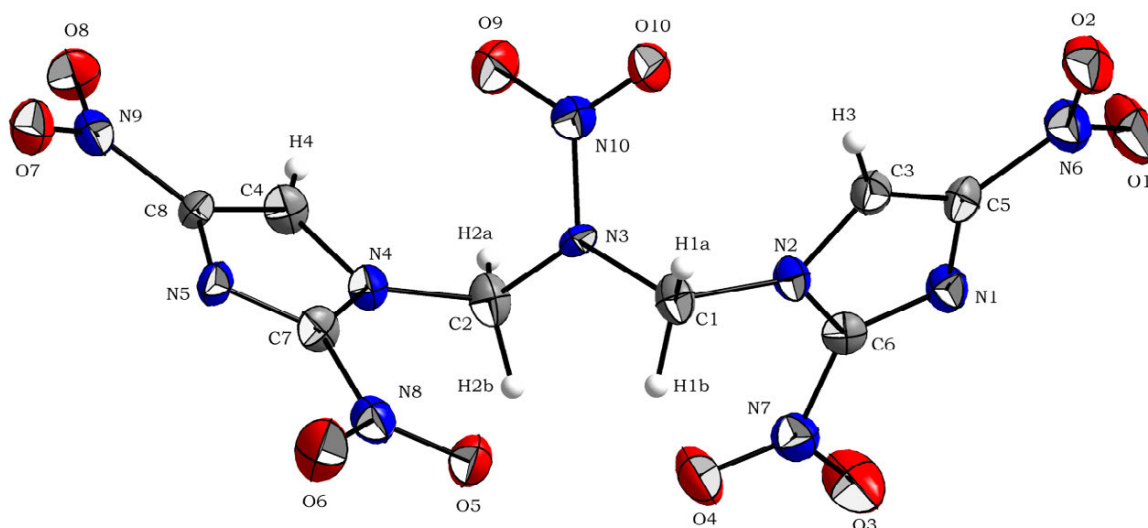
**Abbildung 11:** Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gebrochen dargestellt.



**Abbildung 12:** Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, ausgewählte dipolare N–O-Kontakte (N4–O1 und N4–O2) sind blau gebrochen, dipolarer C–O-Kontakt C4–O3 ist rot gebrochen dargestellt.

### 2.2.4 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**11**)

Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung konnten durch Diffusionkristallisation aus Aceton-Dichlormethan erhalten werden. 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**11**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.841 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **11** ist in Abbildung 13, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 14 wiedergegeben.



**Abbildung 13:** Molekülstruktur von 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**11**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N10 1.375(3), C5–N6 1.437(3), C6–N7 1.446(3), C7–N8 1.443(3), C8–N9 1.430(3), C1–N2 1.483(3), C2–N4 1.483(3), C1–N3 1.441(3), C2–N3 1.448(3), C6–N1 1.298(3), C6–N2 1.366(3), C7–N4 1.371(3), C7–N5 1.294(3), C5–N1 1.359(3), C3–N2 1.362(3), C8–N5 1.342(3), C4–N4 1.353(3), C3–C5 1.353(3), C4–C8 1.350(3).

Die Molekülstruktur von **11** zeigt annähernd  $C_2$ -Symmetrie, wobei die 2,4-Dinitroimidazolyl-Substituenten einen Ebenenwinkel von  $88.2^\circ$  zueinander einschließen. Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion beträgt  $1.375(3) \text{ Å}$  und ist verglichen mit den C–N-Bindungslängen der Imidazol-gebundenen Nitrogruppen mit  $1.430(3)$ – $1.446(3) \text{ Å}$  deutlich verkürzt. Die Struktur um den Aminstickstoff N3 ist ideal planar, wobei die Bindungswinkelsumme  $359.8^\circ$  beträgt und der Aminobiegewinkel mit  $4.5^\circ$  die konjugative Beteiligung des Elektronenpaares zur Nitrogruppe belegt. Die Verdrehung der Nitrogruppen relativ zur Imidazolebene beträgt für die an C2-Position des Imidazolrings gebundenen Nitrogruppen  $2.0^\circ$  und  $4.9^\circ$ , während die Nitrogruppen an C4-Position mit  $11.7^\circ$  und  $14.3^\circ$  deutlich weiter aus der Ebene verdrehen. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des planaren 2,4-Dinitroimidazolrings unterscheiden sich drastisch und liegen im Bereich zwischen  $1.294(3)$ – $1.371(3) \text{ Å}$ . Die Ursache hierfür ist in dem starke Elektronenzug des 2,4-Dinitroimidazolyl-Substituenten zu sehen, der zu einer Lokalisierung der Doppelbindungsanteile innerhalb des Zyklus führt. Analog zu den bereits präsentierten Verbindungen wird innerhalb der Alkylnitraminkette die C–N-Bindungslänge der dem 2,4-Dinitroimidazolyl Substituenten zugewandten Bindung mit  $1.483(3) \text{ Å}$  am längsten

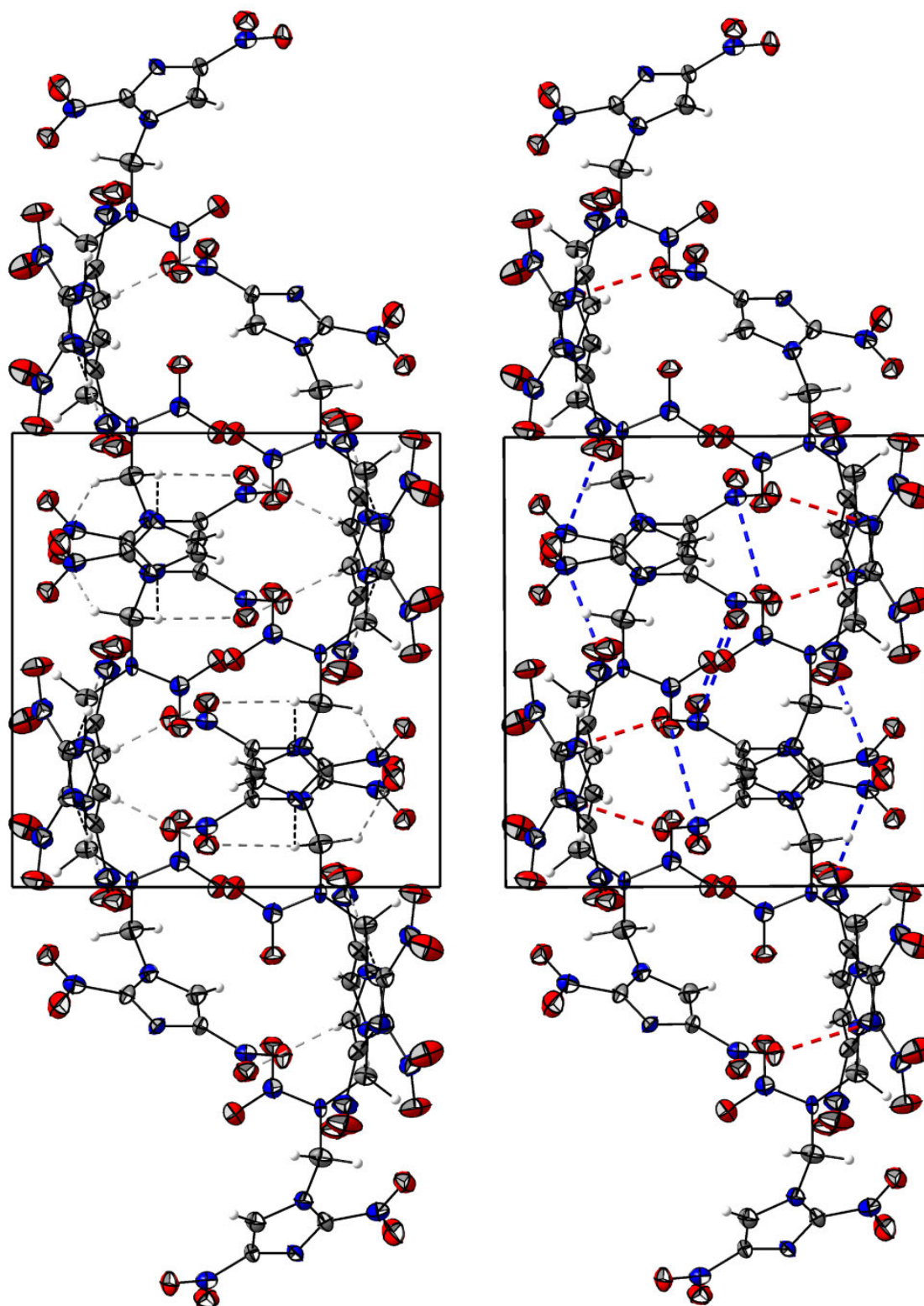


gefunden. Sämtliche in der Kristallstruktur auftretenden intra- sowie intermolekularen Wechselwirkungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **11**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)	
C1-H1b...O4	0.997 Å	2.241 Å	2.824 Å	116.02°	-0.479 Å	intra
C1-H1b...O5	0.997 Å	2.359 Å	3.000 Å	121.22°	-0.361 Å	intra
C2-H2b...O4	1.000 Å	2.364 Å	3.101 Å	129.82°	-0.356 Å	intra
C2-H2b...O5	1.000 Å	2.396 Å	2.838 Å	105.92°	-0.324 Å	intra
C3-H3...O10	0.935 Å	2.477 Å	2.870 Å	105.40°	-0.243 Å	intra
C4-H4...O9	0.864 Å	2.653 Å	2.838 Å	93.41°	-0.067 Å	intra
C1-H1a...N1	0.940 Å	2.384 Å	3.308 Å	167.78°	-0.366 Å	inter
C2-H2a...N5	1.001 Å	2.547 Å	3.266 Å	128.48°	-0.203 Å	inter
C1-H1a...O1	0.940 Å	2.526 Å	3.109 Å	120.44°	-0.194 Å	inter
C2-H2b...O6	1.000 Å	2.618 Å	3.335 Å	128.61°	-0.102 Å	inter
C1-H1b...O5	0.997 Å	2.638 Å	3.024 Å	103.07°	-0.082 Å	inter
C2-H2a...O7	1.001 Å	2.675 Å	3.647 Å	163.55°	-0.045 Å	inter
C3-H3...O7	0.935 Å	2.678 Å	3.322 Å	126.62°	-0.042 Å	inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[15]</sup>				N8-O1	2.745 Å	
N9-O7	2.895 Å	N9-O10	2.928 Å	N2-O8	3.023 Å	
Dipolare WW ΣvdW Radien(C-O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C6-O8	2.845 Å	
C6-O6	2.951 Å	C3-O3	3.012 Å	C1-O5	3.024 Å	
C7-O1	3.088 Å	C8-O10	3.147 Å			
Dipolare WW ΣvdW Radien(O-O) < 3.04 Å <sup>[15]</sup>				O7-O7	2.933 Å	
O1-O5	2.951 Å	O3-O5	2.980 Å			

Die Molekülstruktur von **11** ist durch diverse intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen fixiert. Die Methylenprotonen zeigen nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu beiden an C2-Position befindlichen Nitrogruppen des Imidazols. Ferner bilden die C-H-Funktionen intramolekulare Kontakte zu den Sauerstoffatomen der Nitraminfunktion aus. Im Falle der intermolekularen nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen zeigen die Protonen der Methylenbrücke Interaktionen zu den Stickstoffatomen des Imidazolringes, sowie zu den Sauerstoffatomen der an C4-Position befindlichen Nitrogruppen. Zusätzlich konnten diverse weitere Kontakte identifiziert werden, welche jedoch keine strukturbestimmende Wirkung besitzen und deshalb nicht Bestandteil der Diskussion sind. Neben der Vielzahl an vorhandenen nichtklassischen Wechselwirkungen treten eine Reihe von dipolaren N-O- und C-O-Wechselwirkungen auf, welche hochgradig gerichtet und signifikant kürzer als die Summe der VAN DER WAALS Abstände sind. Hierbei werden die elektropositiven Atompositionen C3, C6, N8 und N9 über benachbarte Sauerstoffatome abgesättigt.

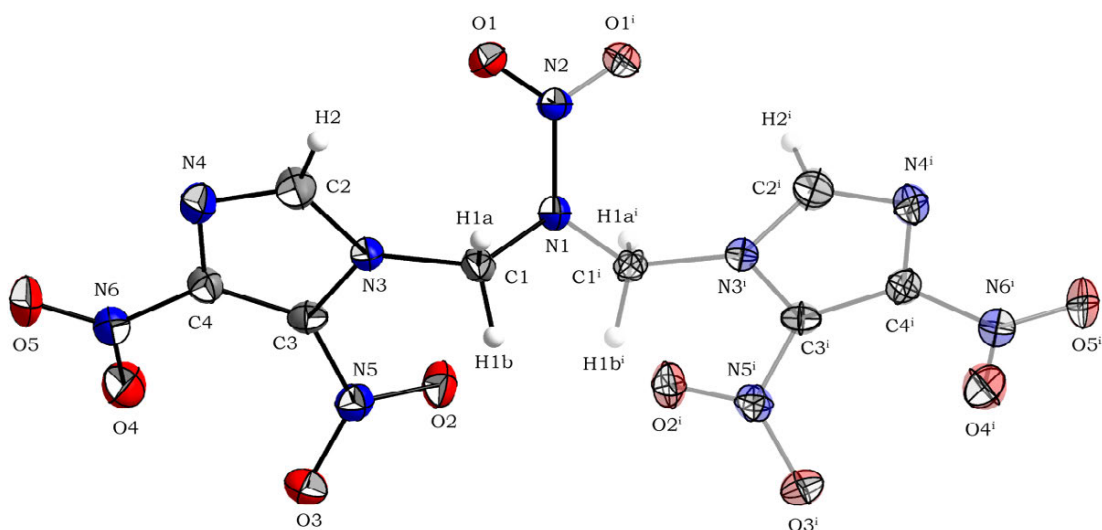


**Abbildung 14:** Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse, intermolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen (oben) des Typs C-H...N sind schwarz gebrochen, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C-H...O sind grau gebrochen dargestellt. Ausgewählte dipolare N-O-Kontakte (N8-O1, N9-O7 und N9-O10) sind blau gebrochen, dipolarer C6-O8-Kontakt ist rot gebrochen dargestellt.

### 2.2.5 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**12**)

Mittels Diffusionskristallisation aus Aceton-Dichlormethan Lösung konnten für 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**12**) geeignete Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**12**) zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd2* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.875 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 15, die Anordnung im Kristall in Abbildung 16 wiedergegeben.

Die Molekülstruktur von **12** zeigt  $C_2$ -Symmetrie entlang der N–N-Achse der Nitraminfunktion und bildet zwischen den Ringebenen der 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten einen Winkel von  $81.8^\circ$  aus. Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird für **12** mit  $1.372(3) \text{ \AA}$  gefunden, wobei die Struktur um N1 symmetriebedingt ideal planar ist. Die C–N-Bindungslängen der an das 4,5-Dinitroimidazol gebundenen Nitrogruppen sind im Rahmen der experimentellen Standardabweichung identisch und werden mit  $1.443(2) \text{ \AA}$  bzw.  $1.442(2) \text{ \AA}$  gefunden. Bezüglich der Imidazolebene beträgt die Verdrehung der Nitrogruppe in C4-Position  $13.8^\circ$ , während analog zu **8** die Nitrogruppe in 5-Position mit  $40.7^\circ$  signifikant weiter aus der Ebene dreht. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des 4,5-Dinitroimidazolrings liegen zwischen  $1.311(2)$ – $1.367(2) \text{ \AA}$  und verdeutlichen die Lokalisierung der Doppelbindungsanteile innerhalb des Zyklus. Im Falle der C–N-Bindungslängen der Alkynitraminkette ist, analog zu den präsentierten Systemen, die der 4,5-Dinitroimidazolyl-Einheit zugewandte Bindung mit  $1.478(2) \text{ \AA}$  deutlich verlängert. Sämtliche nachfolgend diskutierte intra-, wie intermolekulare Wechselwirkungen, innerhalb der Kristallstruktur von **12** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

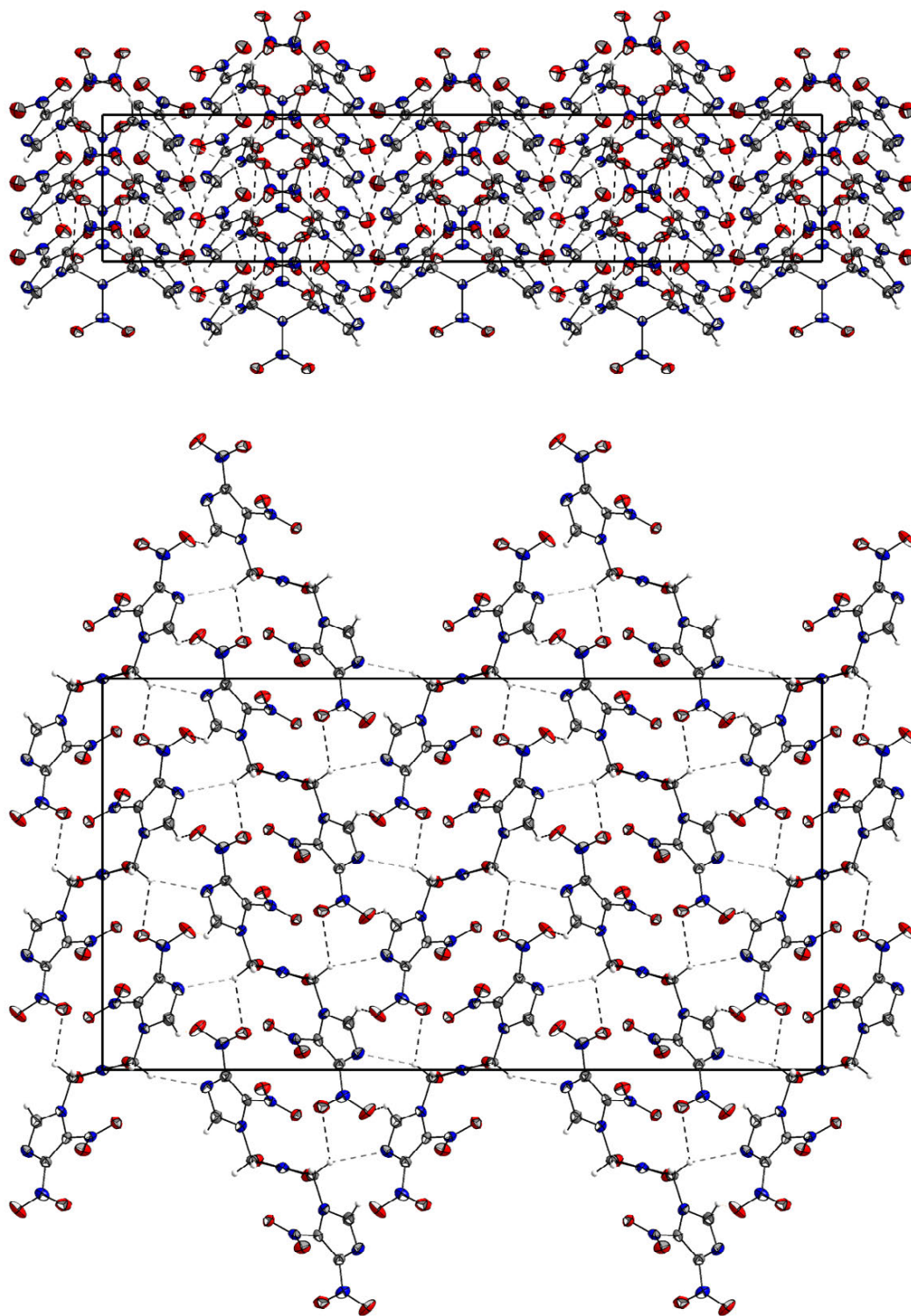


**Abbildung 15:** Molekülstruktur von 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**12**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[-x, -y, z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{\AA}$ : N1–N2  $1.372(3)$ , C3–N5  $1.443(2)$ , C4–N6  $1.442(2)$ , C1–N3  $1.478(2)$ , C1–N1  $1.443(2)$ , C1–N3  $1.478(2)$ , C2–N3  $1.365(2)$ , C2–N4  $1.311(2)$ , C3–N3  $1.367(2)$ , C4–N4  $1.357(3)$ , C3–C4  $1.364(3)$ .

**Tabelle 5:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **12**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1-H1b...O2	0.930 Å	2.424 Å	2.969 Å	117.44°	-0.296 Å intra
C2-H2...O1	0.936 Å	2.585 Å	2.938 Å	102.79°	-0.135 Å intra
C1-H1b...O1	0.930 Å	2.540 Å	3.439 Å	162.88°	-0.180 Å inter
C1-H1a...N4	0.940 Å	2.583 Å	3.263 Å	129.52°	-0.167 Å inter
C1-H1a...O4	0.940 Å	2.587 Å	3.200 Å	123.22°	-0.133 Å inter
C2-H2...O5	0.936 Å	2.633 Å	3.333 Å	132.01°	-0.087 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N-O) < 3.07 Å <sup>[15]</sup>				N2-O4	3.019 Å
N5-O1	3.023 Å	N3-O5	3.046 Å	N5-O4 <sup>intra</sup>	3.004 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C-O) < 3.22 Å <sup>[15]</sup>				C3-O5	2.960 Å
C4-O5	3.097 Å	C3-O3	3.139 Å	C2-O3	3.179 Å
C2-O5	3.189 Å	C1-O4	3.200 Å		

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **12** mit den Konstitutionsisomeren **11** werden sämtliche für **11** diskutierten Wechselwirkungen intramolekularer Natur mit vergleichbaren Bindungsparametern gefunden. In Analogie zu **11** existieren zwischen den Methylenprotonen und den Stickstoffatomen des Imidazolrings intermolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen. Desweiteren konnten intermolekulare Kontakte zu den Sauerstoffatomen der an C4-Position gebundenen Nitrogruppe, sowie zur Nitraminfunktion identifiziert werden. Die 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten sind untereinander über die schwache Wasserstoffbrückenbindung C2-H2...O5 miteinander verknüpft. Neben den aufgeführten nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C-H...O und C-H...N müssen bei der Diskussion der zwischenmolekularen Wechselwirkungen dipolare N-O- sowie C-O-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Speziell zwischen den 4,5-Dinitroimidazolyl-Substituenten existieren starke dipolare Wechselwirkungen des Typs C-O, welche mit Kontaktabständen von 2.960–3.179 Å deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Radien von Sauerstoff und Kohlenstoff liegen.

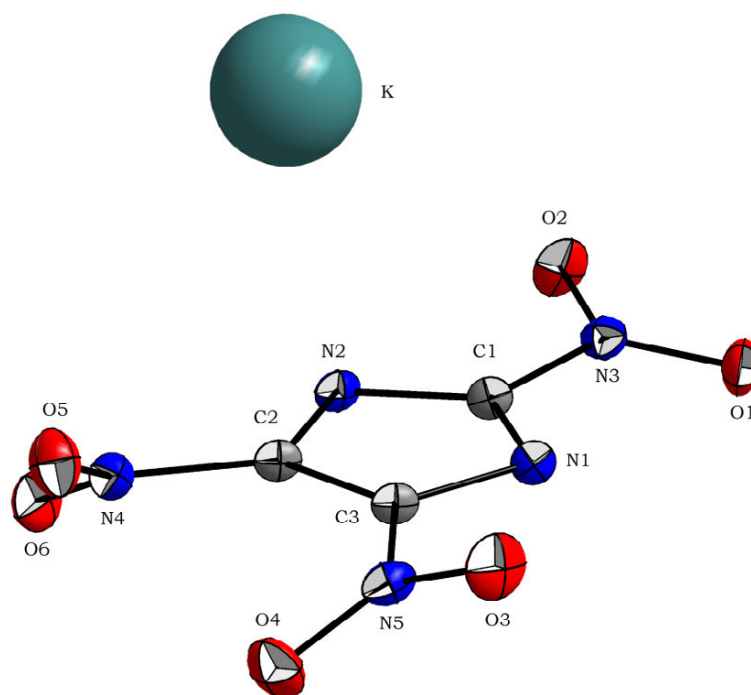


**Abbildung 16:** Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (oben) und mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (unten), nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C-H $\cdots$ N sind grau gebrochen dargestellt, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C-H $\cdots$ O sind schwarz gebrochen dargestellt.



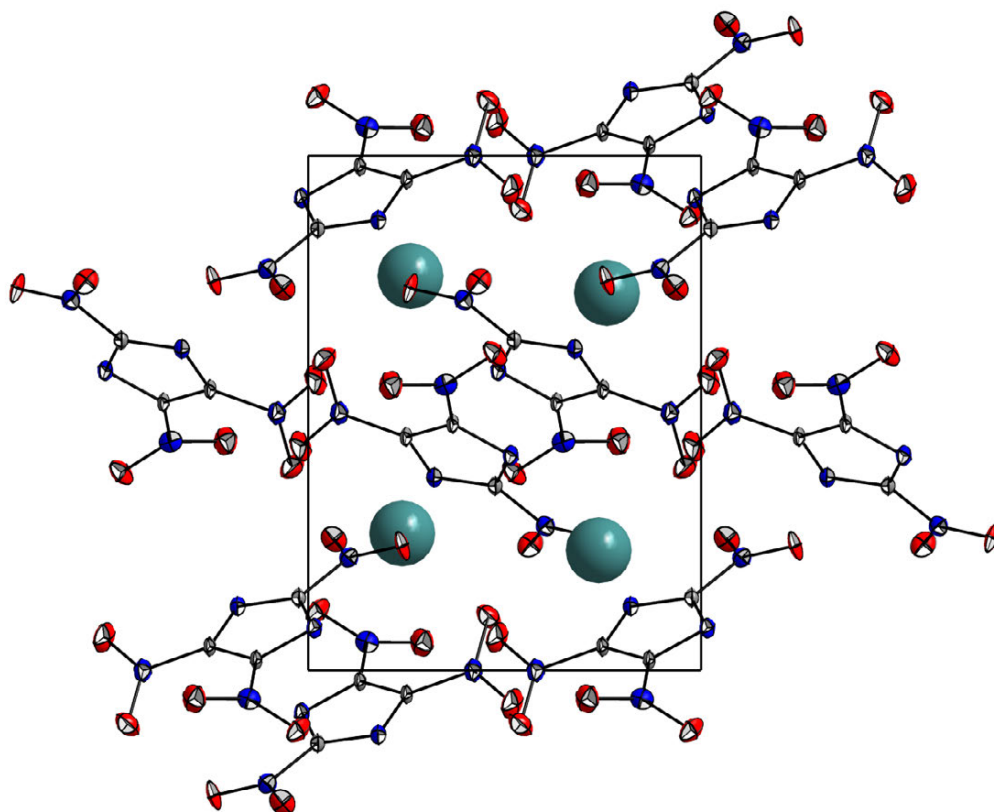
### 2.2.6 Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**)

Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung von Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**) konnten durch langsames Aufkonzentrieren einer wässrigen Lösung erhalten werden. Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $2.108 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **13** ist in Abbildung 17 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 18 wiedergegeben.

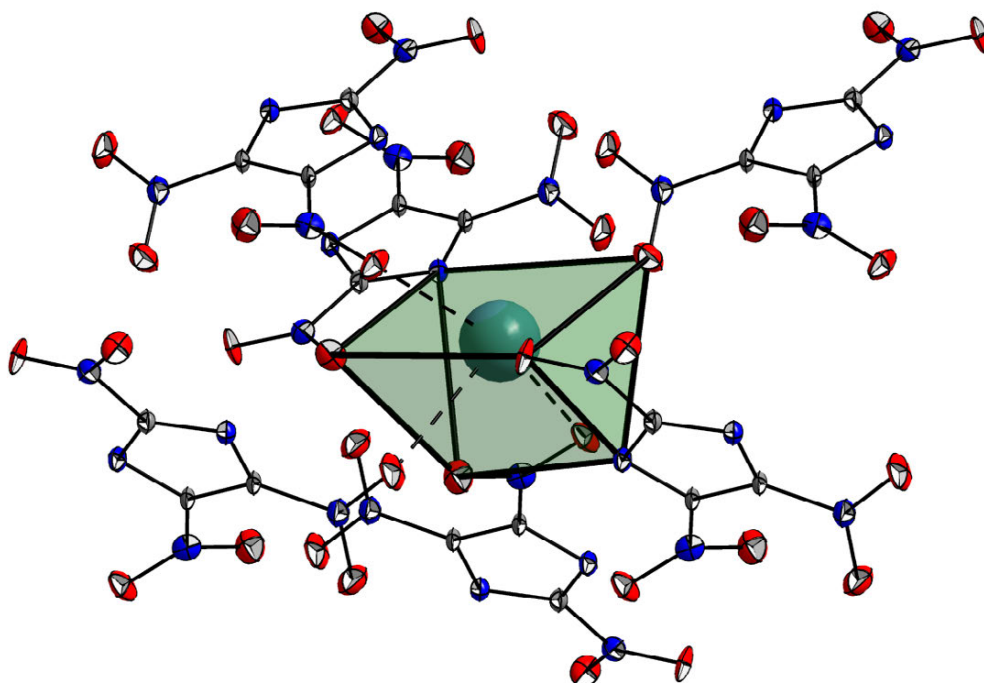


**Abbildung 17:** Molekülstruktur von Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: K1–O2 2.830(2), K1–N2 2.984(2), C1–N3 1.457(3), C3–N5 1.425(3), C2–N4 1.453(2), C1–N1 1.328(3), C1–N2 1.353(2), C2–N2 1.341(3), C3–N1 1.350(2), C2–C3 1.396(3).

Die C–N-Bindungslängen der Nitrofunktionen werden mit  $1.457(3) \text{ Å}$ ,  $1.453(2) \text{ Å}$  und  $1.425(3) \text{ Å}$  gefunden, wobei die Verdrehung der Nitrogruppe relativ zur Imidazolebene  $8.5(1)^\circ$ ,  $35.5(1)^\circ$  und  $25.3(1)^\circ$  beträgt. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des Imidazolring-systems liegen zwischen  $1.328(3)$ – $1.353(2) \text{ Å}$  und entsprechen denen des 2,4-Dinitroimidazolat, bzw. 4,5-Dinitroimidazolat [18]. Die Koordination des Kaliums entspricht mit einer Koordinationszahl von 9 einem dreifach überkappten verzerrten trigonalem Prisma und ist in Abbildung 19 dargestellt. Die K–O-Kontaktabstände betragen zwischen  $2.830$ – $3.137 \text{ Å}$ , wobei die Nitrofunktionen  $\eta^1$  und  $\eta^2$  koordiniert sind. Zusätzlich existiert für das 2,4,5-Trinitroimidazolat-Anion eine  $\eta^2$  Koordination, welche vom Imidazolstickstoff und der Nitrofunktion an C2-Position ausgebildet wird und einen K–N-Kontaktabstand von  $2.858(2) \text{ Å}$  bzw. einen K–O-Kontaktabstand von  $2.842(2) \text{ Å}$  aufweist. Die Koordination des 2,4,5-Trinitroimidazolat an ein Kalium-Kation ist in Abbildung 19 veranschaulicht.



**Abbildung 18:** Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse.



**Abbildung 19:** Koordination des Kalium-Kations in Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**).

**Tabelle 6:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **6–8**

Verbindung	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	358.21	246.16	246.16
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2(1)/c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> [Å]	12.7424(10)	11.4913(12)	5.7787(8)
<i>b</i> [Å]	7.4315(6)	6.9525(5)	20.764(3)
<i>c</i> [Å]	13.6073(10)	12.8652(11)	7.7190(11)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	113.537(11)	92.393(12)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1288.55(17)	942.33(12)	925.4(4)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.846	1.735	1.767
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.169	0.159	0.162
<i>F</i> (000)	728	504	504
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71069	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.21–33.65	4.23–32.17	4.41–33.55
Index area	$-15 \leq h \leq 15$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 11$ $-8 \leq k \leq 8$ $-12 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 7$ $-26 \leq k \leq 14$ $-9 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe	6088	4077	2478
Unabhängige Reflexe	1258	1847	1739
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	893	1138	1204
Parameter/ Beschränkungen	126/0	178/0	179/2
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0459/0.0300	0.0611/0.0317	0.0619/0.0382
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0693/0.0661	0.0679/0.0631	0.0818/0.0767
GooF	0.885	0.839	0.867
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.20 / -0.20	+0.16 / -0.20	+0.20 / -0.30
Messkürzel/CCD	fx547/ –	fx520/ –	fx488/ –



**Tabelle 7:** Details der Röntgenstrukturbestimmung von **11–13**

Verbindung	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> KN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	402.23	402.23	241.18
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>Fdd</i> 2	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.1854(11)	16.0482(11)	8.0896(3)
<i>b</i> [Å]	11.6546(10)	29.448(2)	10.2502(4)
<i>c</i> [Å]	11.3007(10)	6.0289(4)	9.4657(4)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	99.950(10)	90	104.516(4)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1451.0(2)	2849.2(3)	759.84(6)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.841	1.875	2.108
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.170	0.173	0.725
<i>F</i> (000)	816	1632	480
$\lambda$ MoK $_{\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.17–33.71	4.15–33.24	4.30–33.66
Index area	$-6 \leq h \leq 6$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 13$	$-19 \leq h \leq 19$ $-36 \leq k \leq 36$ $-7 \leq l \leq 7$	$-4 \leq h \leq 5$ $-13 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	5243	10171	2770
Unabhängige Reflexe	1891	1395	1035
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1097	1180	890
Parameter/ Beschränkungen	277/0	141/1	130/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0724/0.0325	0.0357/0.0279	0.0279/0.0226
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0550/0.0501	0.0587/0.0572	0.0590/0.0576
GooF	0.809	0.999	1.076
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.20 / -0.15	+0.23 / -0.15	+0.18 / -0.19
Messkürzel/CCD	fx549/ –	fx536/ –	fx516/ –

## 2.3 Energetische Eigenschaften

### 2.3.1 Thermoanalytik und Sensitivität

Zur Untersuchung der thermischen Stabilitäten wurden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie an einem *Linseis PT10 DSC* Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Die Empfindlichkeiten der dargestellten Substanzen bzgl. Schlag- und Reibeinitiierung wurden nach STANAG 4489<sup>[19]</sup> bzw. STANAG 4487<sup>[20]</sup> an einem BAM-Fallhammer bzw. BAM-Reibeapparat untersucht. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung wurden an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* verfahren. Die Klassifizierung der Substanzen entspricht den UN-Empfehlungen, welche wie folgt definiert sind: Schlagempfindlichkeit: insensitiv  $> 40 \text{ J}$ , wenig sensitiv  $\geq 35 \text{ J}$ , sensitiv  $\geq 4 \text{ J}$  und sehr sensitiv  $\leq 3 \text{ J}$ ; Reibeempfindlichkeit: insensitiv  $> 360 \text{ N}$ , wenig sensitiv  $= 360 \text{ N}$ , sensitiv  $< 360 \text{ N}$  und  $> 80 \text{ N}$ , sehr sensitiv  $\leq 80 \text{ N}$ , extrem sensitiv  $\leq 10 \text{ N}$ . Die offenkettigen Dinitroimidazolyl-substituierten Ether **5** und **6** sind bzgl. Schlaginitiierung als insensitiv einzustufen. Durch Einführung einer Nitraminfunktion in das Molekülgerüst wird die Schlagempfindlichkeit erhöht. Die 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivate zeigen eine höhere Empfindlichkeit als 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierte Derivate, wobei alle Verbindungen als moderat sensitiv gegenüber Schlag einzustufen sind. Speziell **11** könnte mit einer Schlagempfindlichkeit von  $> 25 \text{ J}$  für etwaige Anwendungen im Bereich schlaginsensitiver Explosivstoffe von potentiell Interesse sein. Die Reibeempfindlichkeit der dargestellten Substanzen ist als sensitiv zu bewerten, wobei die 4,5-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivate weniger sensitiv sind als die 2,4-Dinitroimidazolyl-substituierten Derivate. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung zeigen im Falle der offenkettigen Ether **5** und **6** endotherme Prozesse bei  $148 \text{ °C}$  bzw.  $130 \text{ °C}$ , welche als Schmelzvorgänge identifiziert wurden. Die Zersetzung läuft in einem zweistufigen Prozess ab, wobei bei  $185 \text{ °C}$  eine schwach exotherme und bei  $234 \text{ °C}$  bzw.  $249 \text{ °C}$  eine stark exotherme Zersetzung auftritt. Die Nitramin-Derivate **7** und **8** zeigen bei  $130 \text{ °C}$  bzw.  $142 \text{ °C}$  ebenfalls endotherme Prozesse, ehe bei  $183 \text{ °C}$  bzw.  $190 \text{ °C}$  eine stark exotherme Zersetzung zu beobachten ist. Die symmetrischen Nitramin-Derivate **11** und **12** zeigen erstaunliche thermische Stabilitäten, wobei **11** mit  $257 \text{ °C}$  das Optimum der untersuchten Verbindungen darstellt.

### 2.3.2 Detonationsparameter

Alle Berechnungen wurden mit dem *Gaussian G03W (revision B.03)* Programm Paket durchgeführt<sup>[21]</sup>, wobei die modifizierte CBS-4M Methode nach PETERSSON<sup>[22]</sup> verwendet wurde. Die Enthalpien der Gasphasenspezies werden gemäß der Atomisierungsenergie-Methode<sup>[23]</sup> nach Gleichung (1) berechnet:

$$\Delta_f H^0_{(g, M)} = H_{(M)} - \sum_{\text{atom}} H^0 + \sum_{\text{atom}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN-Gesetz durchgeführt<sup>[24]</sup>. Zur Berechnung der Detonationsparameter werden die molaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_m$  nach Gleichung (2) in die molare Standardbildungsenergien  $\Delta_f U_m$  umgerechnet.

$$\Delta_f U_m = \Delta_f H_m - \Delta n RT \quad (2)$$

Diese werden als Input für das Programm Paket *EXPLO5 (version 5.04)* verwendet<sup>[25]</sup>, welches unter Verwendung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON (BKW) Zustandsgleichung für gasförmige Detonationsprodukte und der COWAN-FICKETT Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff die Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CHAPMAN-JOUGUET Punkt berechnet. Als Parametersatz für die BKW Zustandsgleichung wurde BKWG verwendet ( $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.096$ ,  $\kappa = 17.56$ ,  $\theta = 4950$ ), wobei  $X_i$  der Molanteil und  $k_i$  das molare Covolumen des gasförmigen Produktes  $i$  sind (siehe Gleichung (3)).

$$pV / RT = 1 + x e^{\beta x} \quad x = (\kappa \sum X_i k_i) / [V(T + \theta)]^\alpha \quad (3)$$

Die in Tabelle 8 angegebenen Detonationsparameter wurden bei theoretisch maximaler Dichte (TMD) berechnet, wobei hierfür die Kristalldichten der experimentellen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden. Die Materialdichte von **5** wurde durch Abgleich der Dichtewerte analoger Systeme abgeschätzt. Für 2,4-Dinitroimidazol<sup>[16]</sup> (**1**) und 4,5-Dinitroimidazol<sup>[17]</sup> (**2**) wurden die publizierten Kristalldichten für die Berechnung der Detonationsparameter berücksichtigt. Die höhere Materialdichte und höhere Standardbildungsenthalpie der 4,5-Dinitroimidazol-Derivate im Vergleich zu den Konstitutionsisomeren 2,4-Dinitroimidazol-Derivaten bedingt verbesserte Detonationsparameter sämtlicher Derivate auf Basis dieses Nitrierungsmusters. Verglichen mit den freien Säuren 2,4-Dinitroimidazol (**1**) und 4,5-Dinitroimidazol (**2**) zeigen die alkylierten Derivate verbesserte Detonationsleistungen bzgl. Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsdruck. Während die alkylierten offenkettigen Ether-Derivate **5** und **6**, sowie die symmetrischen Nitramine **11** und **12** höhere Materialdichten aufweisen, ist für die Nitramine **7** und **8** trotz verhältnismäßig niedriger Kristalldichte der höhere endotherme Charakter für die verbesserten Detonationsparameter ausschlaggebend. Die symmetrischen Nitramine **11** und **12** zeigen mit  $8289 \text{ m s}^{-1}$  bzw.  $8437 \text{ m s}^{-1}$  die höchsten Detonationsgeschwindigkeiten und sind vergleichbar zu PETN ( $8325 \text{ m s}^{-1}$ ) bzw. gar überlegen, wobei die thermische Stabilität drastisch verbessert und die mechanische Empfindlichkeit gegenüber Initiierung durch externe Stimuli enorm reduziert werden konnte.

**Tabelle 8:** Berechnete Detontationsparameter der Dinitroimidazol-basierenden HE

Verbindung	1	2	5	6	7	8	11	12
Summenformel	$C_3H_2N_4O_4$	$C_3H_2N_4O_4$	$C_8H_6N_8O_9$	$C_8H_6N_8O_9$	$C_5H_6N_6O_6$	$C_5H_6N_6O_6$	$C_8H_6N_{10}O_{10}$	$C_8H_6N_{10}O_{10}$
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	158.1	158.1	358.2	358.2	246.2	246.2	402.2	402.2
Schlagempfindlichkeit IS <sub>[J]</sub>	> 26	> 23	> 40	> 40	> 38	> 25	> 25	> 11
Reibempfindlichkeit FS [N]	n.b.	n.b.	> 112	> 120	> 120	> 144	> 128	> 192
Elektrische Entladung ESD [J]	–	–	> 0.3	> 0.065	> 0.13	> 0.15	> 0.08	> 0.13
Sauerstoffbilanz $\Omega$ [%]	–30.4	–30.4	–44.7	–44.7	–45.5	–45.5	–35.8	–35.8
Zersetzungstemperatur $T_{zer}$ [°C]	264	n.b.	185	186	183	190	257	234
Schmelztemperatur $T_{smp}$ [°C]	–	173 °C	148	130	130	142	–	–
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.770 <sup>[16]</sup>	1.781 <sup>[17]</sup>	1.810*	1.846	1.735	1.767	1.841	1.875
$\Delta_r H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	34	315	60	210	290	366	515	631
$\Delta_r U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	112	393	140	290	381	456	595	711
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	–5173	–5438	–5239	–5384	–5511	–5586	–5597	–5710
Explosionstemperatur $T_{ex}$ [K]	4015	4197	3865	3921	3875	3897	4129	4171
Detonationsdruck $p$ [kbar]	279	293	288	306	282	297	318	335
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	7934	8061	8010	8171	8099	8229	8289	8437
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	636	633	618	614	676	674	631	628
Spezifischer Impuls $I_{sp}$ (p = 60 bar) [s]	230	237	221	225	231	233	238	240

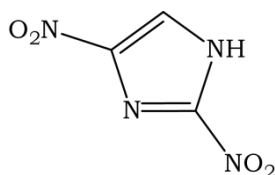
\* Die Materialdichte von **5** wurde durch Abgleich mit ähnlichen Systemen abgeschätzt.

### 3 Fazit

Der Aufbau offenkettiger Nitramine auf Basis der Dinitroimidazole 2,4-Dinitroimidazol und 4,5-Dinitroimidazol stellt einen Zugang zu neuen kovalenten hochenergetischen Materialien dar. Die hohen Materialendichten der untersuchten Verbindungen sind eine Konsequenz der zahlreich auftretenden Wechselwirkungen, welche für ausgewählte Substanzen diskutiert wurden. Diverse inter-, als auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, sowie dipolare C–O- und N–O-Kontakte werden aufgrund der Torsion der Nitrogruppen aus der Imidazolebene möglich und bedingen so hohe Packungsdichten. Die Untersuchung der Thermostabilität zeigt, dass durch Verwendung von Dinitroimidazolyl-Substituenten sekundäre Nitramine zugänglich sind, welche als hochtemperaturstabile Explosivstoffe Verwendung finden könnten. Speziell die niedrigen Empfindlichkeiten der untersuchten Substanzen gegenüber externer Stimuli wie Schlag, Reibung oder elektrostatischer Initiierung, stellen einen Vorteil gegenüber den heute gängigen sekundären Explosivstoffen wie Hexogen bzw. Oktogen dar. Bezüglich ihrer Detonationsleistung sind die dargestellten Verbindungen mit PETN vergleichbar. Speziell die Alkylierungsreaktionen mit 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan führen zu interessanten hochenergetischen Materialien, welche bzgl. der Detonationsleistung mit  $8289 \text{ m s}^{-1}$  für **11** und  $8437 \text{ m s}^{-1}$  für **12** von potentiell Interesse für praktische Anwendungen sein könnten. Etwaige Versuche das System 2,4,5-Trinitroimidazol mit 1-Chloro-2-nitrazapropan zu alkylieren, schlugen aufgrund der schlechten Nucleophilie des 2,4,5-Trinitroimidazols fehl. Auch Nitrierungsversuche mit Nitroniumtetrafluoroborat, ausgehend von den alkylierten Dinitroimidazol-Derivaten **7** und **8**, führten nicht zu einer erfolgreichen Darstellung.

## 4 Experimenteller Teil

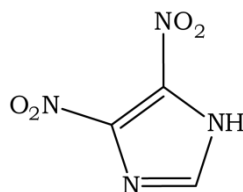
### 4.1 2,4-Dinitroimidazol (**1**)



Zur Darstellung von 2,4-Dinitroimidazol (**1**) wird analog zu dem nach WÜLLNER patentierten Verfahren aus 4-Nitroimidazol verfahren<sup>[11]</sup>. Hierzu werden 10.0 g (88.4 mmol) 4-Nitroimidazol in 18.2 mL Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise 11.1 g (176.1 mmol) rauchende Sapetersäure hinzugegeben, wobei die Reaktionstemperatur unterhalb 20 °C gehalten wird. Anschließend werden 18.6 g (182.9 mmol) Acetanhydrid zur Reaktionsmischung gegeben und diese für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 50 g Eiswasser gegeben und anschließend mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird gegen gesättigte Natriumhydrogencarbonat Lösung neutral gewaschen, bis keine nennenswerte Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird über 15 g Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Einem Einengen bis zur Trockne ist aufgrund der hohen Schlagempfindlichkeit des 1,4-Dinitroimidazols mit > 2 J dringlichst abzuraten. Zur Dichlormethan Lösung werden 150 mL Chlorbenzol gegeben und diese Mischung für 24 Stunden bei 125 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und dieser luftgetrocknet, wobei 7.95 g (50.3 mmol, 57 %) **1** in Form eines beigen Feststoffes verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.39 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 145.6 (br, C-NO<sub>2</sub>), 143.0 (br, C-NO<sub>2</sub>), 120.8 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -23 (NO<sub>2</sub>), -32 (NO<sub>2</sub>), -134 (br, N(Imidazol)), -216 (NH). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3146 (m), 3007 (w), 2897 (w), 2824 (w), 2780 (w), 2704 (w), 2638 (w), 1747 (vw), 1550 (m), 1509 (m), 1428 (w), 1400 (w), 1375 (m), 1361 (m), 1336 (vs), 1276 (m), 1214 (w), 1106 (m), 1014 (w), 882 (vw), 831 (m), 817 (m), 756 (m), 748 (w), 639 (m), 613 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3147 (4), 2859 (16), 1571 (2), 1552 (8), 1520 (11), 1508 (11), 1428 (100), 1399 (20), 1374 (5), 1361 (10), 1354 (11), 1339 (18), 1321 (2), 1282 (21), 1273 (42), 1216 (10), 1207 (8), 1106 (15), 1014 (14), 997 (4), 818 (7), 751 (3), 538 (2), 519 (3), 500 (4), 474 (4), 434 (4), 358 (3), 288 (3), 274 (6), 184 (2), 108 (7).

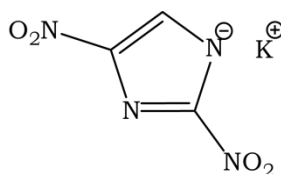
## 4.2 4,5-Dinitroimidazol (**2**)



Die Synthese von 4,5-Dinitroimidazol (**2**) wurde in Anlehnung an das Verfahren nach KATRITZKY durchgeführt<sup>[26]</sup>. Hierzu werden 8.63 g (76.4 mmol) 4-Nitroimidazol in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Mischung wird tropfenweise eine zuvor bereitete Nitriersäuremischung, bestehend aus 43 mL konz. Schwefelsäure und 33 mL 90 % Sapeletersäure, gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 5 Stunden bei 110 °C gerührt, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Eis gegeben wird. Mit Hilfe von Natriumhydrogencarbonat wird auf pH 2 eingestellt, wobei sich die Reaktionslösung von grün nach gelb verfärbt. Die wässrige Lösung wird mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Einengen am Rotationsverdampfer verbleibende Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert, wobei 4.76 g (30.1 mmol, 39 %) **2** in Form gelber Nadeln gewonnen werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.05 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 136.4 (br, C-NO<sub>2</sub>), 133.9 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -29 (NO<sub>2</sub>), -175 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3160 (m), 3144 (m), 3008 (m), 2950 (m), 2906 (m), 2758 (m), 2704 (m), 2654 (m), 2574 (m), 2532 (m), 2460 (m), 2398 (m), 1847 (vw), 1744 (vw), 1542 (s), 1525 (m), 1489 (vs), 1450 (s), 1377 (m), 1349 (vs), 1319 (vs), 1274 (s), 1253 (m), 1235 (m), 1178 (w), 1087 (w), 990 (w), 951 (m), 931 (w), 910 (w), 867 (m), 848 (m), 804 (m), 762 (w), 743 (w), 662 (w), 650 (w), 622 (w), 608 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3161 (6), 3144 (8), 1567 (51), 1557 (34), 1530 (32), 1489 (25), 1451 (23), 1429 (7), 1381 (82), 1360 (51), 1324 (100), 1294 (9), 1278 (25), 1254 (3), 1237 (10), 1179 (4), 1168 (4), 1096 (7), 1028 (1), 999 (1), 953 (16), 933 (3), 852 (25), 824 (1), 810 (2), 765 (12), 744 (3), 661 (1), 632 (1), 610 (1), 523 (3), 514 (3), 505 (3), 415 (7), 280 (1), 221 (14), 199 (2), 112 (15).

## 4.3 Kalium-2,4-dinitroimidazolat (**3**)

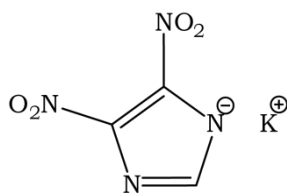


2.00 g (12.7 mmol) **2** werden soweit wie möglich in 100 mL wässrigen Ethanol im Verhältnis 1:2 gelöst und mit 710 mg (12.7 mmol) Kaliumhydroxid versetzt, wobei sich die

Reaktionslösung von farblos nach gelb verfärbt. Durch Aufkonzentrieren der Lösung konnten 2.15 g (10.9 mmol, 86 %) Kalium-2,4-dinitroimidazolat (**3**) gewonnen werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 7.73 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 153.3 (br, C-NO<sub>2</sub>), 147.1 (br, C-NO<sub>2</sub>), 128.7 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -17 (NNO<sub>2</sub>), -19 (NNO<sub>2</sub>), -137 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3156 (vw), 3150 (vw), 3130 (vw), 3116 (vw), 1552 (w), 1532 (m), 1518 (m), 1502 (m), 1472 (s), 1440 (m), 1400 (w), 1358 (m), 1304 (vs), 1292 (vs), 1280 (vs), 1220 (m), 1148 (w), 1118 (w), 1054 (vw), 1024 (vw), 1002 (m), 876 (w), 840 (m), 818 (m), 762 (w), 660 (w), 630 (vw), 610 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3151 (1), 3132 (1), 3116 (2), 1556 (2), 1542 (3), 1520 (7), 1509 (5), 1490 (5), 1471 (10), 1440 (12), 1430 (11), 1403 (60), 1359 (16), 1345 (10), 1307 (7), 1294 (13), 1279 (22), 1245 (40), 1231 (100), 1169 (3), 1149 (11), 1018 (2), 1004 (23), 863 (1), 841 (3), 826 (12), 820 (9), 761 (1), 752 (1), 626 (1), 529 (2), 519 (1), 371 (1), 309 (1), 298 (1), 282 (1). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 157 (100) [C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]. **EA**: Berechnet: C 18.37 %, H 0.51 %, N 28.56 %; Gefunden: C 18.94 %, H 0.70 %, N 28.61 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 186$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 237$  °C.

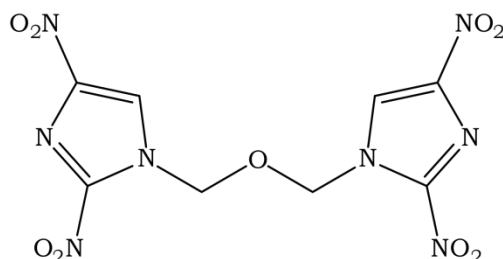
#### 4.4 Kalium-4,5-dinitroimidazolat (**4**)



Zu einer Lösung von 4.66 g (29.5 mmol) **1** in 50 mL Ethanol wird unter Rühren eine Lösung von 1.65 g (29.5 mmol) Kaliumhydroxid in 2 mL Wasser tropfenweise hinzugegeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet, wobei 4.01 g (20.4 mmol, 69 %) **4** in Form eines gelben Feststoffes verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 7.25 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 139.6 (br, C-NO<sub>2</sub>), 138.2 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -20 (NNO<sub>2</sub>), -137 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3616 (w), 3296 (w), 3220 (w), 3156 (w), 3124 (w), 3000 (w), 1634 (w), 1558 (w), 1524 (w), 1508 (m), 1480 (w), 1448 (m), 1378 (w), 1348 (m), 1300 (m), 1280 (w), 1236 (m), 1174 (w), 1156 (w), 1098 (w), 994 (w), 960 (w), 900 (w), 886 (w), 854 (w), 810 (w), 756 (w), 718 (w), 670 (w), 650 (w), 624 (w), 519 (w), 371 (w), 309 (w), 298 (w), 282 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3157 (1), 3129 (4), 3110 (3), 1561 (5), 1533 (16), 1511 (14), 1485 (12), 1458 (49), 1451 (46), 1377 (27), 1351 (27), 1304 (61), 1249 (26), 1234 (38), 1170 (100), 1097 (2), 961 (3), 945 (12), 901 (2), 892 (1), 861 (29), 814 (2), 757 (4), 745 (1), 672 (2), 639 (4), 618 (5), 524 (4), 425 (5), 287 (2), 251 (1), 215 (2). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 157 (100) [C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]. **EA**: Berechnet: C 18.37 %, H 0.51 %, N 28.56 %; Gefunden: C 18.76 %, H 0.92 %, N 29.04 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 164$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 175$  °C.



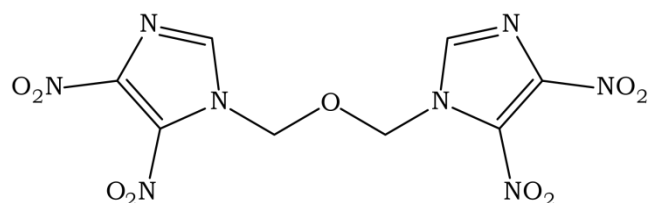
4.5 1,3-Bis-(2,4-dinitroimidazol-1-yl) ether (**5**)

171 mg (1.49 mmol) Bischloromethylether werden in 20 mL Aceton vorgelegt und mit 637 mg (3.25 mmol) **3**, sowie 446 mg (2.98 mmol) Natriumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird über Filtration entfernt und der Filterkuchen mehrfach mit Aceton gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt, wobei das Rohrprodukt in Form eines gelblichen Feststoffes verbleibt. Dieses wird mit 10 mL Wasser im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit 80 mL Ethanol gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen an Luft verbleiben 345 mg (0.96 mmol, 65 %) **5** in Form eines schwach gelblichen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.78 (s, 2H, CH), 6.37 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 124.3 (CH), 78.6 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -24 (NO<sub>2</sub>), -33 (NO<sub>2</sub>), -204 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3146 (w), 3068 (vw), 3004 (vw), 1542 (vs), 1514 (m), 1494 (s), 1464 (m), 1430 (m), 1408 (w), 1396 (w), 1378 (w), 1354 (m), 1334 (vs), 1302 (s), 1270 (m), 1256 (s), 1178 (w), 1128 (m), 1028 (m), 994 (w), 956 (w), 880 (vw), 862 (w), 850 (m), 836 (w), 820 (m), 766 (w), 756 (w), 750 (w), 724 (w), 680 (m), 648 (vw), 622 (vw), 610 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3171 (1), 3139 (2), 3069 (1), 3051 (2), 2981 (2), 1568 (6), 1548 (13), 1537 (20), 1514 (36), 1478 (8), 1463 (22), 1429 (100), 1406 (47), 1383 (36), 1355 (25), 1332 (43), 1300 (19), 1286 (25), 1272 (59), 1253 (23), 1167 (3), 1148 (2), 1082 (15), 1022 (2), 999 (22), 957 (2), 857 (6), 820 (6), 760 (2), 746 (7), 735 (9), 620 (1), 516 (2), 504 (3), 448 (3), 404 (3), 366 (3), 352 (5), 293 (5), 267 (6), 203 (11), 157 (15), 116 (35), 87 (36). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 358 (11) [M + H], 255 (2), 217 (5), 201 (10), 159 (1), 61 (2). **EA**: Berechnet: C 26.83 %, H 1.69 %, N 31.28 %; Gefunden: C 25.73 %, H 1.64 %, N 29.08 %.

**DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}1) = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}2) = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 112 N (< 100  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.30 J (< 100  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.6 1,3-Bis-(4,5-dinitroimidazol-1-yl) ether (6)

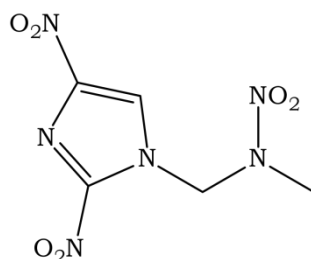


Zu einer Lösung von 164 mg (1.43 mmol) Bischloromethylether in 10 mL Aceton werden 586 mg (2.99 mmol) **4** und 294 mg (2.86 mmol) Natriumbromid gegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird mehrfach mit Aceton gewaschen und die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das gelbliche Rohprodukt wird mit 10 mL Wasser im Ultraschall behandelt und anschließend in 20 mL Ethanol gerührt. Es verbleiben 157 mg (0.44 mmol, 31 %) **6** in Form eines schwach gelblichen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 8.29 (s, 2H,  $\text{CH}$ ), 6.20 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 136.8 ( $\text{CH}$ ), 76.3 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -24 ( $\text{NO}_2$ ), -34 ( $\text{NO}_2$ ), -207 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3134 (m), 3058 (vw), 1560 (w), 1542 (vs), 1526 (vs), 1490 (vs), 1448 (w), 1414 (vw), 1400 (w), 1388 (w), 1352 (m), 1332 (s), 1300 (m), 1278 (s), 1262 (m), 1218 (m), 1154 (m), 1084 (s), 1010 (m), 944 (w), 874 (w), 846 (m), 814 (s), 772 (m), 762 (w), 726 (w), 674 (w), 640 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3135 (9), 3058 (6), 2975 (5), 1567 (58), 1538 (45), 1492 (8), 1461 (11), 1411 (12), 1380 (51), 1353 (25), 1335 (100), 1299 (34), 1278 (42), 1224 (6), 1158 (3), 1085 (5), 1025 (2), 946 (4), 876 (1), 847 (14), 815 (7), 772 (5), 763 (8), 726 (4), 674 (1), 639 (4), 583 (2), 510 (3), 481 (5), 425 (3), 414 (3), 342 (3), 282 (8), 242 (11), 211 (16), 186 (7), 122 (36), 111 (33), 93 (36), 80 (27). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 358 (24)  $[\text{M} + \text{H}]$ , 273 (5), 246 (6), 244 (10), 217 (18), 214 (12), 201 (29), 172 (6), 159 (4), 86 (3). **EA**: Berechnet: C 26.83 %, H 1.69 %, N 31.28 %; Gefunden: C 26.69 %, H 1.59 %, N 30.77 %.

**DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}} (\text{onset}) = 130\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} (\text{onset}1) = 186\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} (\text{onset}2) = 249\text{ }^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 120\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.065\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

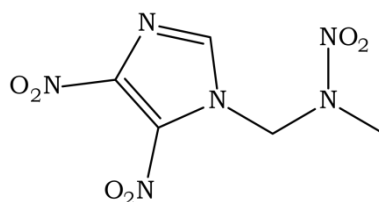
#### 4.7 1-(2,4-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazopropan (7)



Zu einer Lösung von 530 mg (2.70 mmol) **3** gelöst in 10 mL Aceton wird eine Lösung von 333 mg (2.67 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan in 1 mL Aceton hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 50 °C über Nacht gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit 10 mL Ethanol im Ultraschallbad behandelt, abfiltriert und an Luft getrocknet. Es verbleiben 390 mg (1.58 mmol, 59 %) **7** in Form eines schwach orange gefärbten Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.70 (s, 1H, CH), 6.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 143.0 (br, C-NO<sub>2</sub>), 125.5 (CH), 65.3 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -23 (NO<sub>2</sub>), -30 (NO<sub>2</sub>), -32 (NO<sub>2</sub>), -210 (br), -215 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3146 (w), 3068 (vw), 3004 (vw), 2948 (vw), 1542 (vs), 1514 (m), 1494 (s), 1464 (m), 1430 (m), 1408 (w), 1396 (w), 1378 (w), 1354 (m), 1334 (vs), 1302 (s), 1270 (m), 1256 (s), 1178 (w), 1128 (m), 1028 (m), 994 (w), 956 (w), 880 (vw), 862 (w), 850 (m), 836 (w), 820 (m), 766 (w), 750 (w), 724 (w), 680 (m), 648 (vw), 622 (vw), 610 (w), 680 (m), 648 (vw), 622 (vw), 610 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3148 (4), 3069 (3), 3041 (1), 3005 (6), 2963 (3), 2896 (1), 1565 (3), 1548 (20), 1522 (17), 1514 (24), 1468 (3), 1433 (100), 1410 (33), 1386 (19), 1355 (21), 1338 (17), 1309 (8), 1296 (13), 1273 (24), 1219 (2), 1211 (1), 1180 (4), 1134 (7), 1109 (2), 1033 (2), 1015 (2), 996 (14), 957 (3), 863 (4), 854 (8), 838 (2), 820 (4), 757 (2), 752 (2), 726 (4), 684 (1), 650 (1), 623 (1), 612 (4), 593 (1), 520 (1), 498 (1), 449 (1), 396 (1), 362 (1), 332 (2), 274 (1), 264 (1). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 247 (3) [M + H], 236 (2), 145 (2), 130 (2), 86 (100). **EA**: Berechnet: C 24.40 %, H 2.46 %, N 34.14 %; Gefunden: C 24.50 %, H 2.29 %, N 33.83 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 130$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 183$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 38 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 120 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.13 J (< 100  $\mu\text{m}$ ).

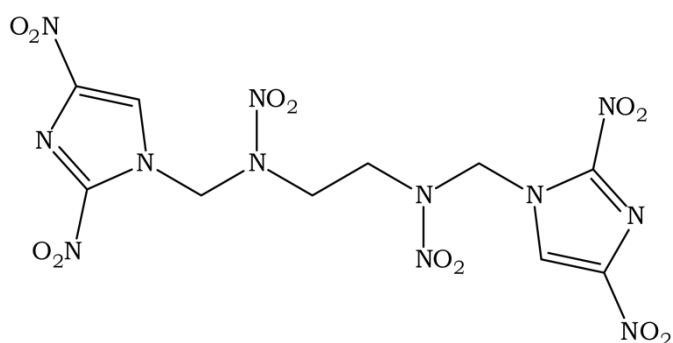
#### 4.8 1-(4,5-Dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**8**)



Zu einer Lösung von 262 mg (2.10 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan in 15 mL Acetonitril werden 412 mg (2.10 mmol) **4** gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C über Nacht gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Das farblose Rohprodukt wird mit 10 mL Ethanol im Ultraschallbad behandelt, abfiltriert und an Luft getrocknet. Es verbleiben 440 mg (1.79 mmol, 85 %) **8** in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.28 (s, 1H, CH), 6.43 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 142.3 (C-NO<sub>2</sub>), 138.0 (CH), 129.6 (C-NO<sub>2</sub>), 62.9 (CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -24 (NO<sub>2</sub>), -30 (NO<sub>2</sub>), -34 (NO<sub>2</sub>), -135 (br), -210 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3126 (m), 3052 (w), 3006 (vw), 2960 (vw), 1562 (w), 1528 (vs), 1518 (vs), 1494 (vs), 1466 (m), 1454 (m), 1426 (m), 1388 (w), 1356 (m), 1342 (s), 1314 (s), 1286 (s), 1252 (s), 1216 (m), 1164 (m), 1128 (w), 1032 (m), 1018 (w), 962 (w), 872 (vw), 856 (w), 846 (m), 814 (m), 766 (w), 754 (m), 714 (w), 696 (m), 638 (w), 622 (vw), 612 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3126 (20), 3053 (12), 3038 (6), 3005 (25), 2959 (13), 2897 (5), 1565 (45), 1544 (36), 1521 (31), 1498 (11), 1468 (4), 1457 (6), 1428 (16), 1413 (6), 1390 (51), 1371 (85), 1360 (62), 1344 (100), 1318 (16), 1289 (29), 1255 (5), 1221 (2), 1165 (5), 1130 (19), 1035 (6), 1018 (4), 966 (5), 874 (4), 857 (56), 819 (11), 764 (13), 757 (22), 715 (13), 698 (4), 649 (4), 613 (10), 579 (2), 501 (8), 459 (3), 448 (5), 402 (6), 363 (3), 342 (5), 300 (5), 231 (7), 205 (10), 198 (8), 162 (2), 149 (3), 113 (24). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 247 (11) [M+H], 213 (2), 199 (1), 86 (87). **EA**: Berechnet: C 24.40 %, H 2.46 %, N 34.14 %; Gefunden: C 24.51 %, H 2.52 %, N 33.98 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 142 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 190 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 25 J (100–500  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 144 N (100–500  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.15 J (100–500  $\mu$ m).

#### 4.9 1,6-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (9)

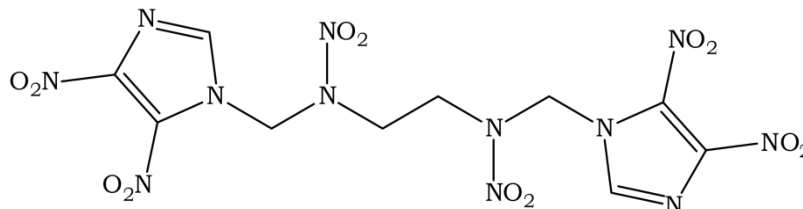


Zu einer Lösung von 400 mg (2.04 mmol) **3** in 10 mL Aceton werden 214 mg (2.08 mmol) Natriumbromid sowie eine Lösung von 252 mg (1.02 mmol) 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan in 2 mL Aceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag über Filtration entfernt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingedunstet, wobei ein gelbes öliges Rohprodukt verbleibt. Dieses wird aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und mit Chloroform behandelt, um zyklische Nebenprodukte in Folge der Hydrolyse des Chloromethylnitramins zu entfernen. Der so erhaltene Feststoff wird mit Methanol und Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet, wobei 178 mg (0.36 mmol, 36 %) **9** in Form eines farblosen Feststoffes verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.72 (s, 2H, CH), 6.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>DNI), 4.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 143.0 (br, C-NO<sub>2</sub>), 126.6 (CH), 120.8 (br, C-NO<sub>2</sub>), 64.9

( $\underline{\text{CH}_2\text{DNI}}$ ), 50.5 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}$ ).  $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -24 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ), -32 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ). **MS** (DCI-):  $m/z$  (%): 490 (2) [M], (FAB+):  $m/z$  (%): 491 (2) [M + H].

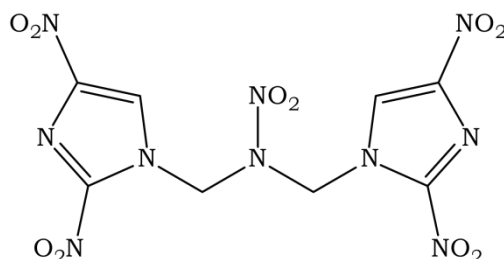
#### 4.10 1,6-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2,5-dinitrazahexan (10)



Zu einer Lösung von 400 mg (2.04 mmol) **4** in 10 mL Aceton werden 214 mg (2.04 mmol) Natriumbromid und 252 mg (1.02 mmol) 1,6-Dichloro-2,5-dinitrazahexan gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 Stunden refluxiert und anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und die organische Phase am Rotationsverdampfer eingengt, wobei das Rohprodukt als gelbe ölige Substanz nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleibt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und mit heißem Chloroform behandelt um zyklische Nebenprodukte in Folge der Hydrolyse des Chloromethylnitramins zu entfernen. Es verbleiben 200 mg (0.41 mmol, 40 %) **10** in Form eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 8.31 (s, 2H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 6.51 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{DNI}}$ ), 4.57 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2\text{C}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 142.4 (br,  $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 138.2 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 129.6 (br,  $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 62.5 ( $\underline{\text{CH}_2\text{DNI}}$ ), 50.5 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}$ ).  $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -24 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ), -32 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ), -34 ( $\underline{\text{NO}_2}$ ). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3141 (w), 3048 (vw), 2982 (vw), 2962 (vw), 1567 (m), 1534 (s), 1490 (s), 1459 (m), 1424 (w), 1410 (w), 1385 (w), 1359 (m), 1336 (m), 1302 (w), 1290 (m), 1264 (vs), 1227 (m), 1183 (vw), 1150 (w), 1101 (vw), 1065 (m), 1019 (w), 955 (w), 878 (vw), 862 (vw), 849 (w), 818 (m), 762 (w), 758 (w), 726 (w), 686 (vw), 656 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3142 (15), 3048 (11), 3021 (8), 3001 (20), 2974 (13), 2914 (4), 1566 (98), 1535 (46), 1493 (20), 1461 (11), 1413 (37), 1383 (100), 1362 (87), 1339 (85), 1303 (93), 1270 (26), 1230 (12), 1217 (9), 1160 (5), 1139 (8), 1018 (24), 1001 (9), 959 (10), 882 (25), 851 (49), 820 (22), 770 (14), 764 (19), 735 (7), 699 (7), 679 (9), 658 (9), 619 (9), 578 (6), 496 (14), 456 (11), 419 (11), 385 (10), 335 (9), 305 (12), 276 (20), 217 (20). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 490 (3) [M], (FAB+):  $m/z$  (%): 491 (2) [M + H]. **EA**: Berechnet: C 24.50 %, H 2.06 %, N 34.28 %; Gefunden: C 24.49 %, H 2.12 %, N 32.36 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 189^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 7 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 360 N (< 100  $\mu\text{m}$ ). **ESD-Empfindlichkeit** > 0.18 J (< 100  $\mu\text{m}$ ).

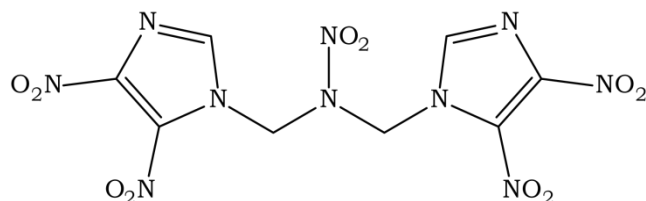
## 4.11 1,3-Bis(2,4-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropen (11)



Zu einer Lösung von 205 mg (1.29 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropen in 20 mL Aceton werden 552 mg (2.58 mmol) **3** und 387 mg (2.58 mmol) Natriumiodid gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, ehe vom gebildeten Niederschlag abfiltriert wird. Nach wiederholtem Waschen des Filterkuchens mit Aceton werden die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Das schwach gelbliche Rohprodukt wird mit 40 mL Wasser gewaschen und in 10 mL Ethanol gerührt. Nach Abfiltrieren und Trocknen an Luft verbleiben 380 mg (0.95 mmol, 73 %) **11**.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.79 (s, 2H, CH), 6.91 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 9.04 (s, 2H, CH), 6.51 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 142.8 (br, C-NO<sub>2</sub>), 126.5 (CH), 64.6 (CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 142.4 (br, C-NO<sub>2</sub>), 127.5 (CH), 65.2 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -25 (NO<sub>2</sub>), -32 (NO<sub>2</sub>), -37 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3178 (w), 3150 (w), 3096 (vw), 3078 (vw), 3020 (vw), 1566 (vs), 1544 (s), 1498 (s), 1452 (w), 1440 (w), 1430 (w), 1408 (w), 1392 (w), 1350 (s), 1334 (vs), 1310 (m), 1268 (s), 1194 (w), 1164 (w), 1126 (m), 1100 (w), 1000 (w), 952 (m), 874 (vw), 852 (m), 840 (w), 820 (m), 768 (m), 754 (m), 740 (w), 730 (w), 670 (w), 658 (w), 644 (w), 622 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3179 (3), 3150 (3), 3096 (3), 3081 (3), 3013 (9), 2926 (2), 1561 (18), 1548 (47), 1526 (47), 1517 (58), 1455 (64), 1441 (97), 1430 (100), 1409 (93), 1393 (53), 1380 (24), 1359 (61), 1353 (63), 1308 (54), 1274 (93), 1195 (12), 1168 (7), 1143 (8), 1133 (5), 1100 (12), 1000 (32), 954 (12), 871 (8), 857 (16), 842 (4), 822 (12), 747 (10), 732 (14), 668 (2), 658 (4), 624 (3), 595 (3), 520 (5), 446 (2), 410 (3), 388 (3), 361 (4), 354 (4), 334 (7), 313 (5), 286 (3), 248 (14), 226 (6), 209 (5), 169 (10), 126 (30), 109 (40), 90 (60). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 403 (1) [M + H], 254 (6), 239 (4), 227 (4), 198 (16), 166(4), 159 (7), 70 (4). **EA**: Berechnet: C 23.89 %, H 1.50 %, N 34.83 %; Gefunden: C 24.80 %, H 1.59 %, N 34.15 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 257 °C. **BAM-Schlag-empfindlichkeit**: > 25 J (< 100  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 128 N (< 100  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.08 J (< 100  $\mu$ m).

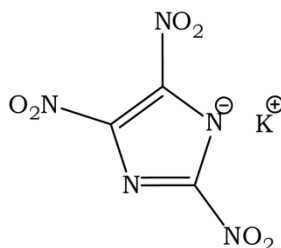
#### 4.12 1,3-Bis(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-2-nitrazapropan (12)



Zu einer Lösung von 201 mg (1.26 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan in 10 mL Aceton werden 518 mg (2.52 mmol) **4** und 259 mg (2.52 mmol) Natriumbromid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe vom gebildeten Niederschlag abfiltriert wird. Der Filterkuchen wird mit Aceton gewaschen und die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird mit 50 mL Wasser gewaschen, abfiltriert und an Luft getrocknet, wobei 348 mg (0.87 mmol, 69 %) **12** als schwach gelblicher Feststoff verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.39 (s, 2H, CH), 6.79 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 142.9 (br, C-NO<sub>2</sub>), 139.1 (CH), 129.3 (br, C-NO<sub>2</sub>), 62.1 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -24 (NO<sub>2</sub>), -34 (NO<sub>2</sub>), -37 (NO<sub>2</sub>), -214 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3162 (vw), 3050 (w), 3006 (vw), 2966 (vw), 1576 (w), 1554 (m), 1532 (vs), 1496 (s), 1452 (w), 1428 (m), 1404 (w), 1374 (m), 1358 (m), 1344 (s), 1310 (m), 1260 (s), 1220 (s), 1146 (m), 1114 (m), 1022 (w), 960 (w), 952 (m), 914 (vw), 846 (m), 814 (m), 780 (w), 762 (w), 732 (w), 656 (w), 640 (w), 622 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3163 (3), 3052 (5), 3008 (12), 2924 (2), 1567 (40), 1539 (31), 1500 (14), 1451 (5), 1430 (11), 1419 (13), 1397 (19), 1380 (57), 1347 (100), 1306 (40), 1281 (17), 1221 (3), 1180 (1), 1154 (2), 1116 (6), 1023 (5), 1014 (2), 962 (6), 875 (6), 847 (17), 831 (2), 818 (11), 771 (12), 765 (12), 728 (4), 658 (3), 642 (3), 625 (2), 598 (3), 517 (6), 449 (3), 413 (3), 401 (4), 301 (4), 279 (9), 210 (7). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 403 (1) [M + H], 254 (3), 246 (3), 229 (11), 188 (5), 173 (3), 159 (5), 147 (6), 140 (6), 130 (4), 114 (4), 103 (3), 84 (43), 72 (16), 61 (41). **EA**: Berechnet: C 23.89 %, H 1.50 %, N 34.83 %; Gefunden: C 24.82 %, H 1.65 %, N 33.38 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 234$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 11 J (< 100  $\mu$ m). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 192 N (< 100  $\mu$ m), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.13 J (< 100  $\mu$ m).

#### 4.13 Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (13)



Für die Darstellung von Kalium-2,4,5-trinitroimidazolat (**13**) wurde analog zu DAMAVARAPU verfahren<sup>[1]</sup>. Hierzu werden 2.94 g (18.6 mmol) **1** in kleinen Portionen zu 9.6 mL rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung hinzugegeben und anschließend für 5 Minuten unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 13.2 mL konzentrierte Schwefelsäure zur Reaktionsmischung gegeben und die Reaktionsmischung für 10 Minuten auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf 80 g Eiswasser gegeben und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 1 eingestellt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (7 x 35 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen auf ca. 50 mL Diethylether-Lösung wird zur organischen Lösung tropfenweise eine gesättigte Kaliumchlorid/Kaliumhydroxid (1:1) Lösung gegeben, wobei ein beiger Niederschlag entsteht. Dieser wird über einen BÜCHNER-Filter abgetrennt, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. Durch wiederholtes Aufkonzentrieren der Aceton-Lösung und Fällern mit Diethylether konnten 1.43 g (5.92 mmol, 52 %) **13** als beiger Feststoff gewonnen werden.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: 153.0 (br, C-NO<sub>2</sub>), 146.9 (br, C-NO<sub>2</sub>), 138.4 (br, C-NO<sub>2</sub>).  
**<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$ /ppm: -3 (NO<sub>2</sub>), -20 (NO<sub>2</sub>). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1564 (vw), 1530 (vs), 1512 (s), 1464 (s), 1426 (m), 1362 (m), 1326 (vs), 1302 (s), 1280 (m), 1224 (w), 1110 (w), 868 (s), 832 (w), 814 (m), 764 (w), 758 (w), 690 (w), 656 (vw), 632 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1585 (1), 1548 (10), 1519 (5), 1500 (16), 1470 (55), 1427 (25), 1364 (7), 1319 (60), 1282 (100), 1228 (2), 1112 (1), 1191 (1), 1052 (2), 1011 (9), 924 (1), 871 (9), 835 (8), 815 (1), 762 (4), 717 (1), 693 (1), 658 (1), 635 (2), 574 (1), 556 (1), 425 (2), 357 (2), 333 (3), 289 (4), 207 (5), 179 (4), 122 (16), 84 (8), 72 (10). **MS** (FAB-):  $m/z$  (%): 202 (100), 186 (19), 153 (46), 122 (6). **EA**: Berechnet: C 14.94 %, N 29.04 %; Gefunden: C 15.13 %, N 28.84 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 231 °C.

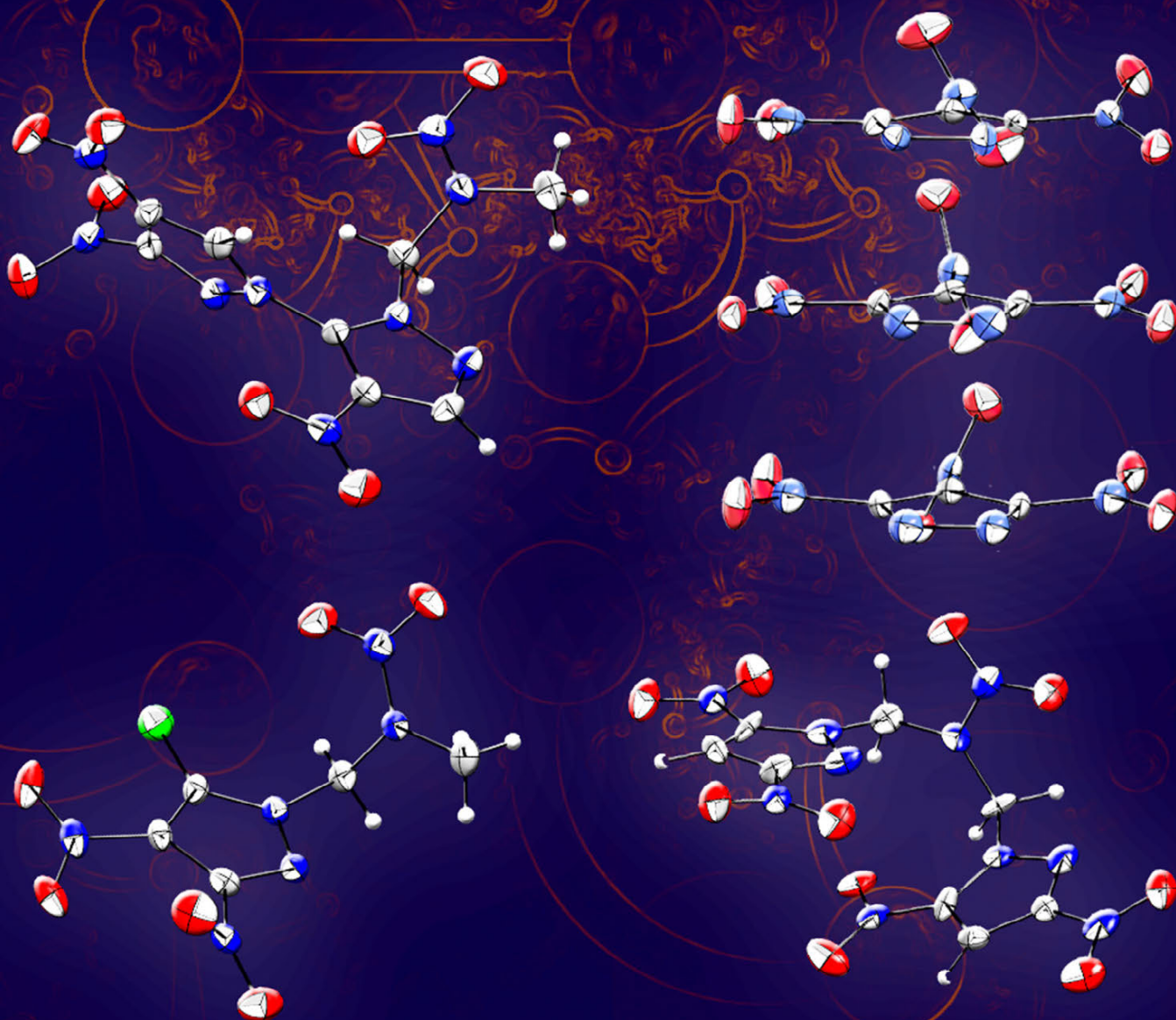
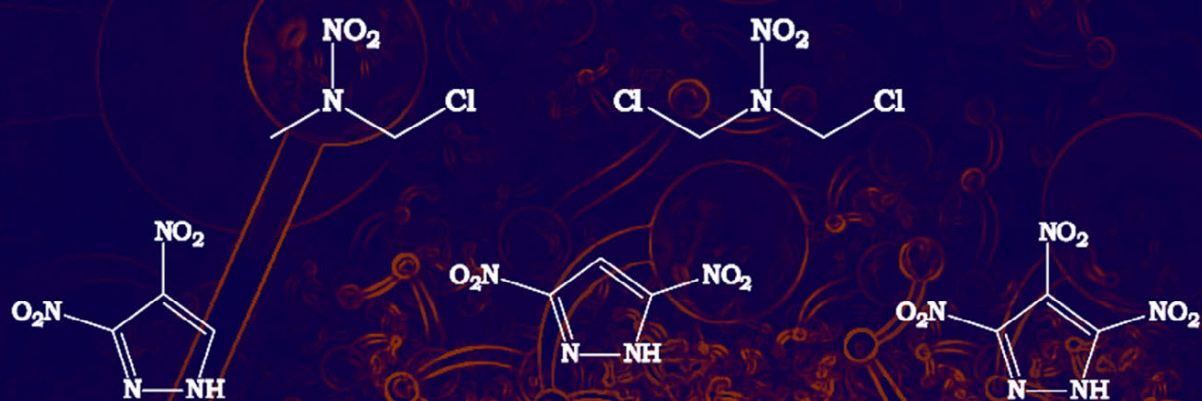


## Literatur

- [1] R. Damavarapu, C. R. Surapaneni, N. Gelber, R. G. Duddu, M. Zhang and P. R. Dave, *Synthesis of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole by sequential nitration and methylation of 2,4-dinitroimidazole*, 2006-549146, 7304164, **2007**.
- [2] a) M. R. Grimmett, S.-T. Hua, K. C. Chang, S. A. Foley and J. Simpson, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 1281-1289; b) S. Bulusu, R. Damavarapu, J. R. Autera, R. Behrens, Jr., L. M. Minier, J. Villanueva, K. Jayasuriya and T. Axenrod, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5009-5015; c) R. Damavarapu, K. Jayasuriya, T. Vladimiroff and S. Iyer, *2,4-Dinitroimidazole - a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole*, 1993-170654, 5387297, **1995**.
- [3] a) S. S. Novikov, L. I. Khmel'nitskii, O. V. Levedev, V. V. Sevastyanova and L. V. Epishina, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1970**, 6, 465-469; b) S. S. Novikov, L. I. Khmel'nitskii, O. V. Levedev, L. V. Epishina and V. V. Sevastyanova, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1970**, 6, 614-618.
- [4] P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell and R. D. Schmidt, *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 187-204.
- [5] S. S. Novikov, L. I. Khmel'nitskii, O. V. Levedev, V. V. Sevastyanova and L. V. Epishina, *Khim. Geterotsikli. Soed.* **1970**, 6, 503.
- [6] J. R. Cho, K. J. Kim, S. G. Cho and J. K. Kim, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, 39, 141-147.
- [7] a) Y. Li, L. Song, J. Ran and T. Wei, *Jingxi Huagong Zhongjianti* **2009**, 39, 65-67, 72; b) X. Wang, D. Cao, Y. Li, L. Song and J. Wang, *Huozhayao Xuebao* **2009**, 32, 16-18; c) X.-j. Wang, C.-y. Yang, L. Song, D.-l. Cao, Y.-x. Li and J.-l. Wang, *Shandong Huagong* **2009**, 38, 40-42, 48.
- [8] G.-c. Yang, H.-j. Liu and D.-L. Cao, *Hanneng Cailiao* **2006**, 14, 349-351.
- [9] G. P. Sharnin, R. K. Fassakhov and P. P. Orlov, *2,4(5)-Dinitroimidazole*, 1973-1939007, 458553, **1975**.
- [10] G. C. Lancini, N. Maggi and P. Sensi, *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 10032.
- [11] G. Wuellner, F.-W. Herkenrath, A. Juelich, Y. Yamada and S. Kawabe, *Process for preparation of 2-halo-4-nitroimidazole and intermediates thereof*, 2009-JP65015, 2010021409, **2010**.
- [12] V. S. Mokrushin, N. A. Belyaev, M. Y. Kolobov and A. N. Fedotov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1983**, 808-810.
- [13] J. Suwinski, E. Salwinska, J. Watras and M. Widel, *Pol. J. Chem.* **1982**, 56, 1261-1272.
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.

- [16] A. J. Bracuti, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, 25, 625-627.
- [17] A. J. Bracuti, *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, 28, 367-371.
- [18] a) A. Kowalski, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 244-245; b) G.-F. Zhang, Y. Wang, M.-Y. Cai, D.-M. Dai, K. Yan, A.-S. Ma, P. Chen, R. Wang, P. Li, J.-H. Yi, F.-Q. Zhao, J.-Z. Li and X.-Z. Fan, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 1480-1491.
- [19] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.
- [20] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03*, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [22] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532-6542.
- [23] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, 118, 445-458.
- [24] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5013-5015.
- [25] a) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, 16, 197-202; b) M. Suceca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, 24, 280-285; c) M. Suceca, *Mater. Sci. Forum* **2004**, 465-466, 325-330.
- [26] A. R. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. D. Holbrey, W. M. Reichert, S. K. Spear and R. D. Rogers, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 4630-4641.

# Pyrazol - Nitramine





## **Pyrazol-Nitramine**

*Durch nucleophile Substitutionsreaktionen von 3,4-Dinitropyrazolat, 3,5-Dinitropyrazolat und 3,4,5-Trinitropyrazolat an den Chloromethylnitraminen 1-Chloro-2-nitrazopropan und 1,3-Dichloro-2-nitrazopropan wurden neuartige offenkettige Nitramine dargestellt. Die hieraus resultierenden Dinitropyrazolyl-Systeme wurden bzgl. ihrer thermischen und energetischen Eigenschaften untersucht, sowie vollständig über Schwingungsspektroskopie (IR, RAMAN), Massenspektrometrie, Elementaranalyse und NMR-Methoden charakterisiert. Über Röntgenbeugung an Einkristallen wurden die Molekülstrukturen der dargestellten Nitramine aufgeklärt und diese bzgl. systemtypischer Aspekte diskutiert. Die hohe Reaktivität alkylierter 3,4-*

*Dinitropyrazolyl- bzw. alkylierter 3,4,5-Trinitropyrazolyl-Derivate gegenüber nucleophilen Agenzien bedingen eine Reihe von Nebenprodukten, welche über zweidimensionale NMR-Spektroskopie, sowie Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnten. Die Detonationsparameter der dargestellten offenkettigen Nitramine wurden durch Anwendung der quantenmechanischen CBS-4M-Methode und mit Hilfe des EXPLO5-Codes berechnet. Die präsentierten Verbindungen zeigen Leistungsparameter vergleichbar mit PETN. Durch hohe thermische und mechanische Stabilitäten sind die untersuchten Materialien von potentiellem Interesse für Anwendungen im Bereich unempfindlicher HEDMs.*



## 1 Einleitung

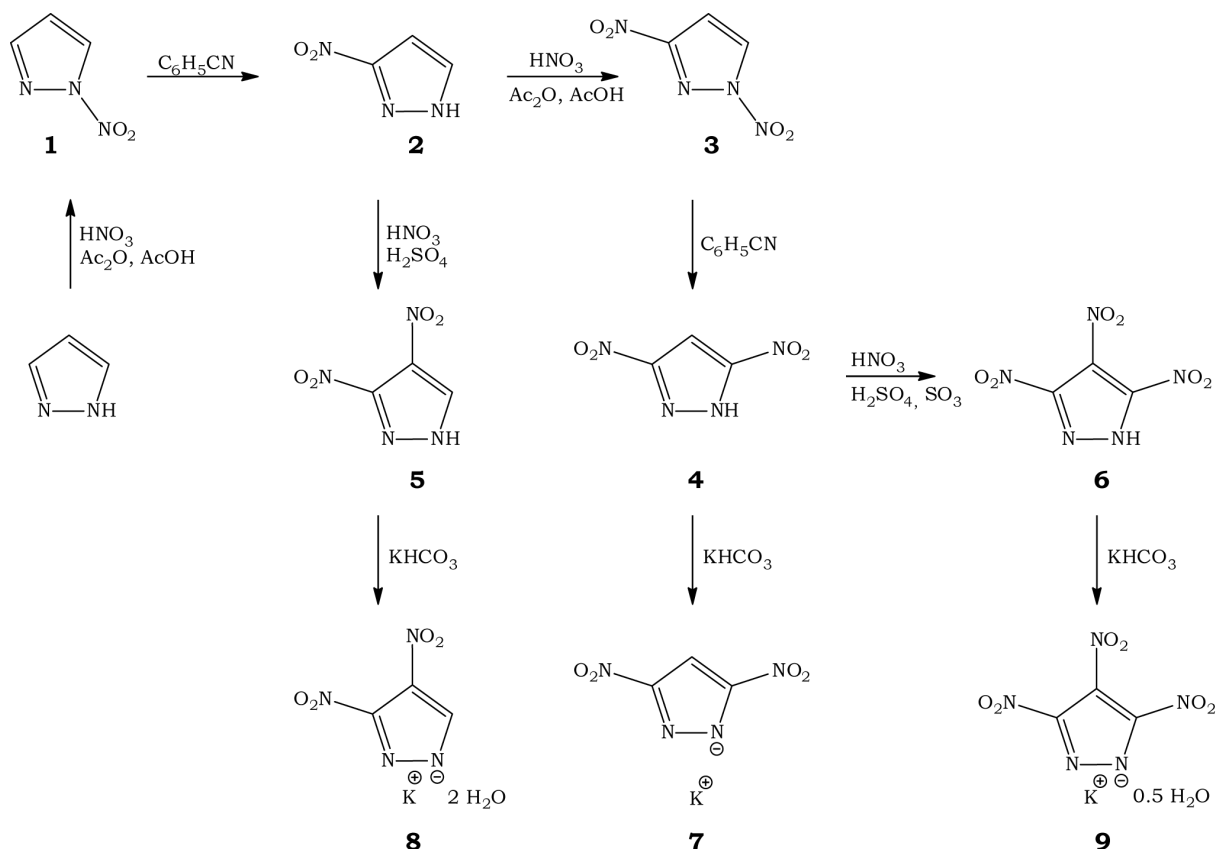
Neben dem Bestreben immer leistungsfähigere energetische Materialien zu entwickeln, dürfen Sicherheitsaspekte wie die Thermostabilität oder die Empfindlichkeit gegenüber äußerer Stimuli wie Schlag, Reibung oder Elektrostatik nicht vernachlässigt werden. Spezielle Einsatzbereiche benötigen Materialien mit extrem geringer Sensitivität, wobei ein Mittelweg zur energetischen Leistungsfähigkeit eingehalten werden muss. Die Begrifflichkeiten MURAT (*M*Unitio*n* with *R*isk *A*Ttenuation) oder IHE (*I*nsensitive *H*igh *E*xplosive) spiegeln diese Substanzklasse von Explosivstoffen wieder<sup>[1]</sup>. Die Einführung von Aminfunktionen in konjugierte planare Systeme stellt einen möglichen Zugang zu insensitiven Explosivstoffen dar, wobei hier FOX 7 (1,1-Diamino-2,2-dinitroethen), TATB (1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol) oder auch LLM-105 (2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazin-1-oxid) exemplarisch aufzuführen sind. Während die Kombination von Tetrazolen mit Nitrofunktionen am Ring extreme Sensitivitäten bedingen<sup>[2]</sup>, weisen Triazol-basierte Materialien wie ANTA (5-Amino-3-nitro-1,2,4-triazol) oder NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on), welches seinerseits durch die zyklische Harnstoff-Baueinheit stabilisiert ist, bemerkenswert hohe Stabilitäten auf. Die Betrachtung der Standardbildungsenthalpien der unsubstituierten Azolgrundkörper zeigt, dass der Pyrazol-Grundkörper mit 370.2–406.9 kcal kg<sup>-1</sup> dem 1,2,4-Triazolsystem mit 373.4–391.3 kcal kg<sup>-1</sup> bzgl. des Energieinhaltes überlegen<sup>[3]</sup> und somit als potentieller Kandidat für den Aufbau von hochenergetischen Materialien von Interesse ist. Ausgehend von den, durch mehrstufige Nitrierungsreaktionen sehr gut zugänglichen, Dinitropyrazolen sind diverse Derivatisierungsreaktionen von LATYPOV und HERVE untersucht worden<sup>[4]</sup>. Einen Überblick über die Chemie der Dinitropyrazole verschafft der Übersichtsartikel von ZAITSEV und DALINGER<sup>[5]</sup>. Die Aminierung der C5-Position im Pyrazol wurde über das elektrophile 1,3,4-Trinitropyrazol bewerkstelligt, während eine direkte Aminierung der C4-Position ausgehend von 3,5-Dinitropyrazol nach SCHMIDT<sup>[6]</sup> durch Verwendung von 1,1,1-Trimethylhydraziniumiodid<sup>[7]</sup> möglich ist. Bedingt durch die hohe Elektronendichte der C4-Position im Pyrazolring ist die direkte Nitrierung zu 3,4,5-Trinitropyrazol nach HERVE und GRAINDORGE durch Verwendung von HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub> Mischungen möglich<sup>[8]</sup>, wobei nach DALINGER hierfür das schwächer dehydratisierende System HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausreichend ist<sup>[9]</sup>. Aufgrund des sterischen Anspruchs der benachbarten Nitrofunktionen ist die Nitrogruppe an C4-Position orthogonal zum Pyrazolring. Der pK<sub>a</sub>-Wert wurde für 3,4,5-Trinitropyrazol mit 2.35 bestimmt und ist im Vergleich zu 3,4-Dinitropyrazol (pK<sub>a</sub> = 5.14) bzw. 3,5-Dinitropyrazol (pK<sub>a</sub> = 3.14) nur geringfügig niedriger<sup>[8]</sup>. Dennoch stellt die hohe Azidität für Anwendungszwecke eine erhebliche Herausforderung dar, welche durch Derivatisierungsreaktionen wie die Alkylierung oder Aminierung umgangen werden kann. Obgleich die Aminierungsprodukte hohe Materialdichten aufweisen, zeigen sie bzgl. der Thermostabilität und auch der Sensitivität schlechtere Eigenschaften, was auf der Unverträglichkeit von hydrazinartigen Bausteinen mit starken Oxidationsmitteln wie Nitrogruppen beruht. Die Methylierung der

N-H-Funktion bedingt bei verbesserten Stabilitäten eine Reduzierung der Materialdichte und somit Leistungsverluste. Als möglicher Kompromiss werden im Rahmen dieses Kapitels offenkettige Nitramine untersucht, welche durch Umsetzung von Dinitropyrazolen bzw. Trinitropyrazol mit 1-Chloro-2-nitrazapropn und 1,3-Dichloro-2-nitrazapropn zugänglich sind.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung der Dinitropyrazole **4** und **5** (siehe Abbildung 1) erfolgt durch mehrstufige Nitrier- und Umlagerungsreaktionen. Ausgehend von kommerziell erhältlichen 1H-Pyrazol wird unter Verwendung von Acetanhydrid/Essigsäure-Mischungen bei kinetischen Reaktionsbedingungen an den Ringstickstoffen nitriert. Durch Umlagerung in hochsiedenden Lösemitteln wie Benzonitril werden die thermodynamisch stabileren C-NO<sub>2</sub>-Pyrazol-Derivate gebildet<sup>[10]</sup>. Die Nitrierung der C4-Position ist ausgehend von **2** durch Umsetzung in Schwefelsäure/Salpetersäure-Nitriermischung bei 100 °C nach JANSSEN und MORGAN möglich<sup>[10-11]</sup>. Für die vollständige Nitrierung aller C-H-Funktionalitäten zu **6** müssen unter Verwendung von Oleum und hohen Reaktionstemperaturen extrem dehydratisierenden Reaktionsbedingungen gewählt werden. Die Darstellung der Kaliumsalze **7-9** erfolgt ausgehend von den freien Säuren **4-6** durch Umsetzung mit Kaliumhydrogencarbonat. Im Falle von **9** ist dies unbedingt ratsam, da bei Verwendung von nucleophilen Basen regioselektiv die Nitrogruppe in C4-Position substituiert wird<sup>[9]</sup>.



**Abbildung 1:** Reaktionsschemata zur Darstellung nitrierter Pyrazol-Heterozyklen.



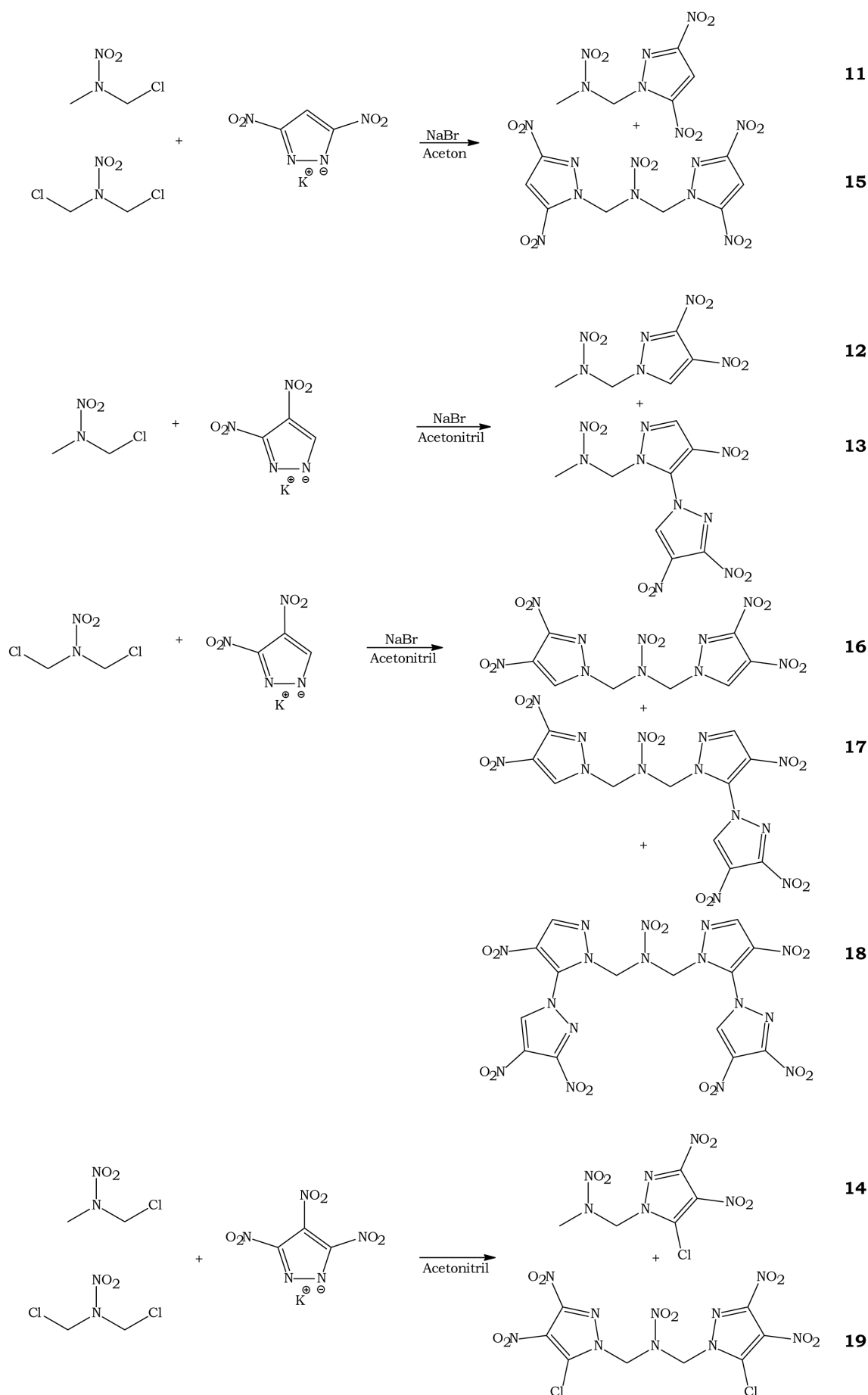
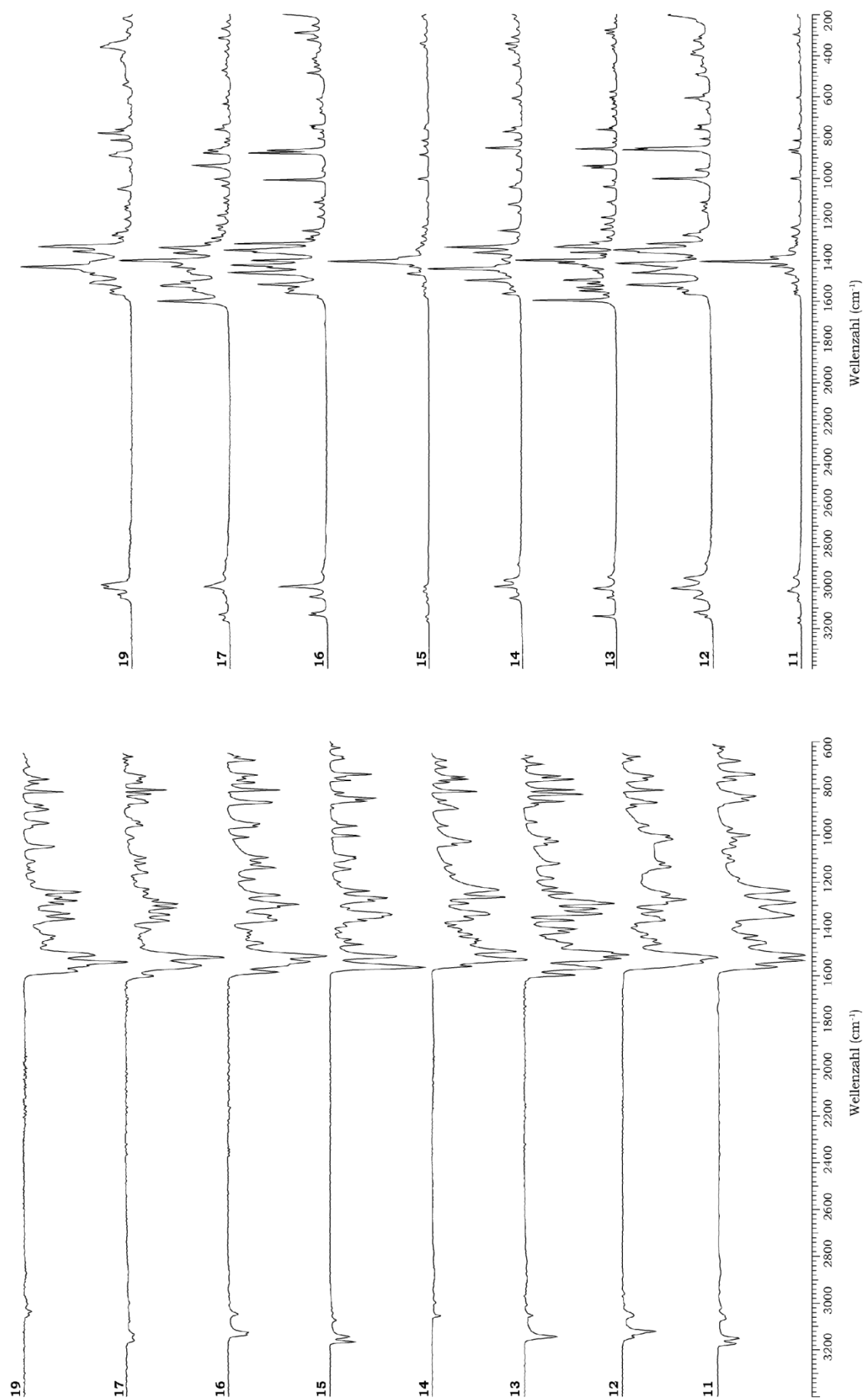


Abbildung 2: Reaktionsschemata zur Darstellung Pyrazol-substituierter Nitramine 11–19.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Chloromethylnitramine 1-Chloro-2-nitrazapropan und 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan bzgl. nucleophiler Substitution sind ausgehend von den präsentierten Kaliumsalzen **7–9** die offenkettigen Nitramine **11–19** zugänglich. Zur Darstellung wird in aprotischen Lösemitteln wie Aceton oder Acetonitril gearbeitet und zur Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Natriumbromid transhalogeniert. Die 3,5-Dinitropyrazol substituierten Nitramine **11** und **15** sind in guten Ausbeuten ohne zusätzliche Aufreinigungsmethoden darstellbar. Für die 3,4-Dinitropyrazol substituierten Nitramine **12, 13** sowie **16–18** bilden sich aufgrund der Nichtäquivalenz der Ringstickstoffe verschiedene Reaktionsprodukte. Findet die Alkylierung an N1-Position am 3,4-Dinitropyrazolring statt, so sind **12** und **16** die resultierenden Produkte. Eine Alkylierung an N2-Position am 3,4-Dinitropyrazolring endet nicht wie von Yi et al.<sup>[12]</sup> fälschlicherweise vorgeschlagen mit den strukturisomeren 2-Alkyl-3,4-dinitropyrazolyl-Derivaten, sondern liefert in Folge der hohen Elektrophilie an der C3-Position die Folgeprodukte **13, 17** und **18** unter Abspaltung von Nitrit<sup>[13]</sup>. Das als Intermediat vermutlich existierende 3-Chloro-4-nitropyrazol<sup>[14]</sup> bildet unter Reaktion mit einem weiteren Äquivalent 3,4-Dinitropyrazolat das bisher unbekannte 3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazolyl System aus. Die Arbeiten von DALINGER et al. bzgl. der nucleophilen Substitution von Azolen am methylierten 3,4,5-Trinitropyrazol<sup>[15]</sup> zeigen die spezifische Reaktivität der C3(5)-Position gegenüber Nucleophilen auf. Neben der präsentierten Darstellung sind Bipyrazolylsysteme bisher lediglich durch cine-Substitution aus 1,4-Dinitropyrazol Derivaten zugänglich<sup>[16]</sup>. Die Umsetzung der Chloromethylnitramine mit **9** liefert in Analogie zu den von DALINGER et al. beschriebenen Prozessen aufgrund der hohen Elektrophilie der C5-Position im Pyrazol die 5-Chloro-3,4-dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine **14** und **19**. Zur Untersuchung der Regioselektivität der Alkylierung im 3,4-Dinitropyrazolyl-System, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, und des Natriumbromids auf die Selektivität der Alkylierungsreaktion untersucht. Während die Transhalogenierung kaum Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat, wird durch die Wahl niedriger Reaktionstemperaturen die Alkylierung an N1-Position bevorzugt. Das relative Verhältnis von **12** zu **13** wird bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 25 °C aus den Intensitäten des <sup>1</sup>H Spektrums mit 84:16 bestimmt, während für die analoge Reaktion bei 82 °C das Produktverhältnis 66:34 beträgt. Aufgrund der teilweisen Zersetzung offenkettiger Nitramine bei einer notwendigen säulenchromatographischen Aufreinigung stehen die isolierten Ausbeuten in keinem Verhältnis mit den aufgeführten Intensitäten der <sup>1</sup>H-NMR Spektren.

### 2.1.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der dargestellten Substanzen wurden Infrarot-Spektren an einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät, sowie RAMAN-Spektren durch Messung der Streustrahlung an einem *Bruker MULTIRAM* mit Hilfe eines Nd:YAG Lasers (1064 nm, 300 mW) aufgenommen. Die Schwingungsspektren der Pyrazol-substituierten Nitramine sind in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3:** IR- (unten) und RAMAN-Spektren (oben) der Pyrazol-substituierten Nitramine.

Die C–H-Valenzschwingungen der präsentierten Verbindungen sind nach ihrer Natur zu unterscheiden. Während die aromatischen C–H-Valenzschwingungen in den IR-Spektren intensitätsstärker erscheinen, ist die Intensität der aliphatischen C–H-Valenzschwingungen in den RAMAN-Spektren höher. Sowohl für die 3,5-Dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine, als auch für die 3,4-Dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine sind zwei Schwingungsbanden im Bereich zwischen 3174–3122 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, wobei die C–H-Valenzschwingungen des 3,5-Dinitropyrazols verglichen mit denen der 3,4-Dinitropyrazolyl-Derivate zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Im Falle der 5-Chloro-3,4-dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine **14** und **19** fehlen diese Schwingungsbanden. Die aliphatischen C–H-Valenzschwingungen erscheinen als Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 3073–2954 cm<sup>-1</sup>. Die Nitramine **11–14** zeigen bei ca. 2950 cm<sup>-1</sup> eine Schwingungsbande, welche aufgrund ihres Fehlens bei den Nitraminen **15–19** der C–H-Valenzschwingung der terminalen Methylgruppe zuzuordnen ist. Die asymmetrische Streckschwingung der Nitraminfunktion  $\nu_{\text{as}}(\text{NNO}_2)$  ist zwischen 1568–1558 cm<sup>-1</sup> in Form einer IR-intensiven Schwingungsbande zu beobachten. Die Nitramine **13** und **17**, welche den 3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazolyl Substituenten aufweisen, zeigen eine RAMAN-intensive charakteristische Schwingungsbande bei 1599 cm<sup>-1</sup> bzw. 1602 cm<sup>-1</sup>. Die asymmetrische Streckschwingung der an einen Pyrazol-Ring gebundenen Nitrogruppen  $\nu_{\text{as}}(\text{CNO}_2)$  treten als Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich zwischen 1544–1498 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung. Entsprechend des von ZAITSEV et al. angegeben Wellenlängenbereichs für Dinitropyrazole<sup>[5]</sup> erscheinen die symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{CNO}_2)$  der alkylierten Dinitropyrazole im Bereich zwischen 1409–1324 cm<sup>-1</sup>, wobei für die 3,5-Dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine **11** und **15** die RAMAN-intensivste Schwingungsbande bei 1409 cm<sup>-1</sup> ein Charakteristikum dieser Derivate ist. Die symmetrischen Nitramin Valenzschwingungen  $\nu_{\text{s}}(\text{NNO}_2)$  erscheinen bei niedrigeren Wellenzahlen zwischen 1309–1232 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingungsbanden bei 1054 cm<sup>-1</sup> bzw. 1044 cm<sup>-1</sup> konnten für die 5-Chloro-3,4-dinitropyrazolyl substituierten Nitramine **14** und **18** einer C<sub>ar</sub>–Cl-Schwingung zugeordnet werden.

### 2.1.2 Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

Zur kernmagnetischen Resonanzuntersuchung wurden für die untersuchten Substanzen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- sowie <sup>14</sup>N-NMR Spektren an den Instrumenten *JEOL EX 400* bzw. *JEOL Eclipse 400* in D<sub>6</sub>-Aceton aufgenommen. Die in Tabelle 1 zusammengefassten chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu TMS (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C), sowie Nitromethan (<sup>14</sup>N) angegeben.

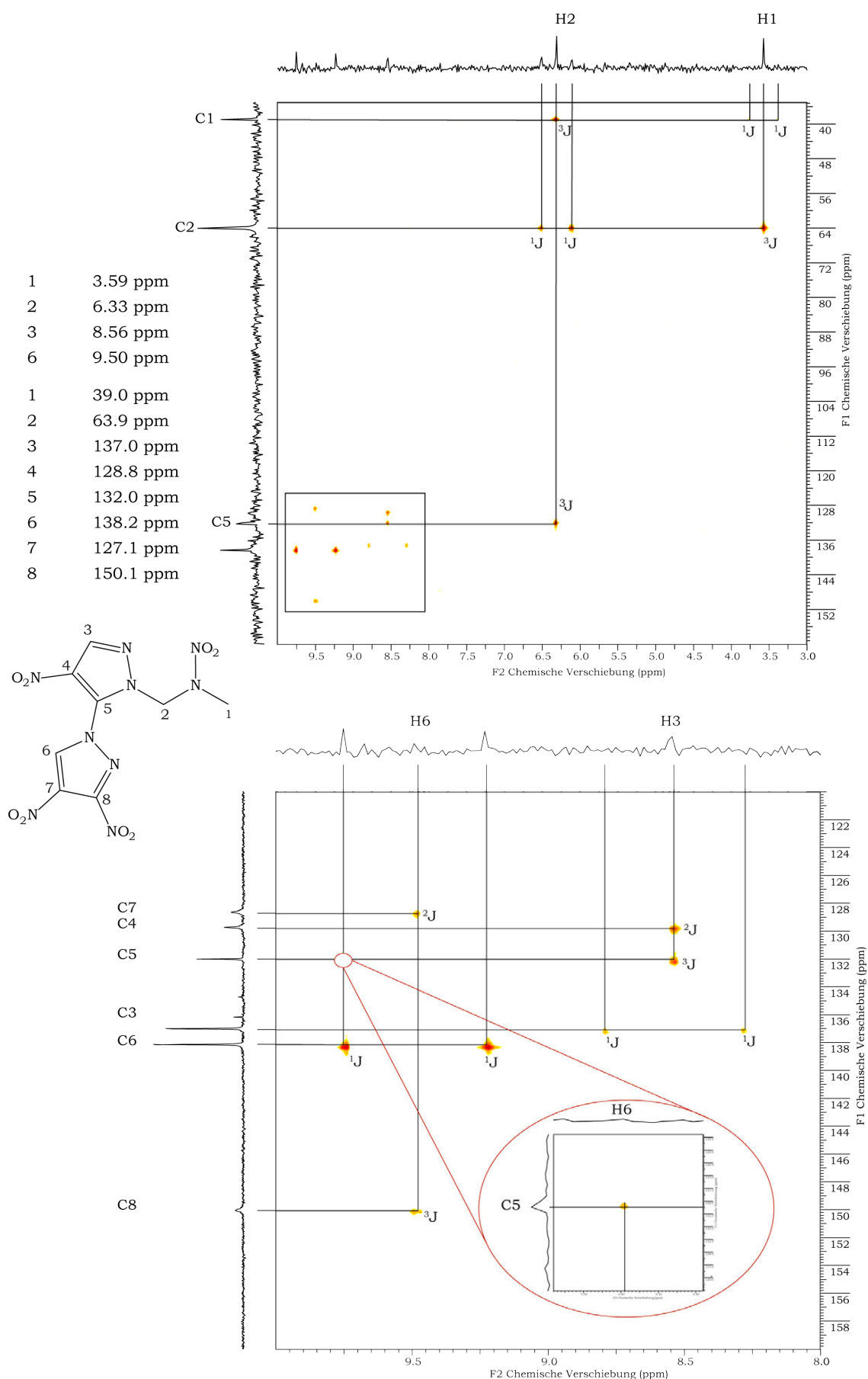
Die chemischen Verschiebung der Methylenprotonen offenkettiger sekundärer Nitramine wurden von FANG et al.<sup>[17]</sup> untersucht und mit 5.90–6.10 ppm identifiziert. Durch Einführung der stark elektronenziehenden Dinitropyrazolyl-Substituenten verschieben die Resonanzen ins tiefe Feld, wobei der 3,5-Dinitropyrazolyl-Substituent mit 6.72 ppm für **11** und 7.02 ppm für **15** diesen Effekt am deutlichsten aufzeigt. Verglichen hierzu sind die 3,4-Dinitropyrazol-Derivate weniger elektronenziehend und erscheinen in einem

Resonanzbereich von 6.42–6.33 ppm für die Nitramine **12–14**, bzw. 6.72–6.59 ppm für die Nitramine **16–19**. Die Resonanzen der Metyhlenprotonen sind für **15–19** im Vergleich zu **11–14** um 0.26–0.32 ppm in Richtung Tieffeld verschoben.

**Tabelle 1:**  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{14}\text{N}$ -NMR Verschiebungen in ppm

	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$			$^{14}\text{N}$		
	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C-NO}_2$	$\text{C-H}$	$\text{C}_q$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{NO}_2$
<b>11</b>	7.91	6.72	3.64	154.1 147.7	103.5	–	67.9	39.9	–25 –30
<b>12</b>	9.03	6.33	3.63	148.4 126.9	134.0	–	66.9	38.8	–28 –31
<b>13</b>	9.50 8.56	6.33	3.59	150.1 129.7 128.2	138.2 137.0	132.0	63.9	39.0	–20 –25 –26
<b>14</b>	–	6.42	3.66	148.4 123.9	–	130.0	64.4	39.0	–28 –31
<b>15</b>	7.94	7.02–	–	153.3 146.8	102.9	–	65.7	–	–26 –32 –38
<b>16</b>	9.17	6.65	–	148.3 127.1	134.2	–	65.8	–	–28 –38
<b>17</b>	9.52 9.12 8.56	6.66 6.59	–	150.1 148.2 129.9 128.8 127.1	138.2 137.3 134.3	132.1	65.7 62.8	–	–28 –30 –38
<b>18</b>	9.56 8.54	6.60	–	150.2 129.7 128.7	138.2 137.3	132.1	62.6	–	–30 –39
<b>19</b>	–	6.72	–	148.4 124.1	–	131.2	63.0	–	–30 –32 –40

Die C–H Resonanzen der Pyrazolyl-Substituenten zeigen charakteristische Verschiebungen, welche eine eindeutige Zuweisung ermöglichen. Die als Nebenprodukte anfallenden 3,4,4′-Trinitro-1,3′-bipyrazolyl-substituierten Nitramine **13**, **17** und **18** zeigen Resonanzen bei 9.56–9.50 ppm und 8.56–8.54 ppm, während die 3,4-Dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine eine Resonanz bei 9.17–9.03 ppm aufweisen. Die quartären Kohlenstoffresonanzen der C–NO<sub>2</sub>-Funktionen treten aufgrund ihrer Kopplung zum Stickstoff der Nitrofunktion als verbreiterte Signale in Erscheinung. Für eine eindeutige Zuordnung dieser Resonanzen im 3,4,4′-Trinitro-1,3′-bipyrazol-System wurden für **13** zweidimensionale Spektren (HMBC) aufgenommen, welche in Abbildung 4 dargestellt sind. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der C4-Position der präsentierten Pyrazole erscheinen im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffresonanzen im Pyrazolring bei verhältnismäßig hohem Feld. Für die 3,5-Dinitropyrazolyl-Derivate liegen die Resonanzen bei ca. 103 ppm, während für die an C4-Position nitrierten Spezies Resonanzen zwischen 123.9–129.7 ppm gefunden werden. Verglichen hierzu sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der C3- bzw. C5-Positionen deutlich Tieffeld verschoben und erscheinen mit Nitrofunktion zwischen 154.1–146.8 ppm bzw. mit Proton zwischen 138.2 ppm bis 132.0 ppm.



**Abbildung 4:** HMBC von 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazopropan (**13**), (T = 25°C; konz =  $5.6 \times 10^{-3}$  mmol/ml; 1024 x 1024 Matrix; Pulsdelay = 1 s; Repetition Time = 1.9 s) (siehe oben), vergrößerter HMBC Ausschnitt (siehe unten).

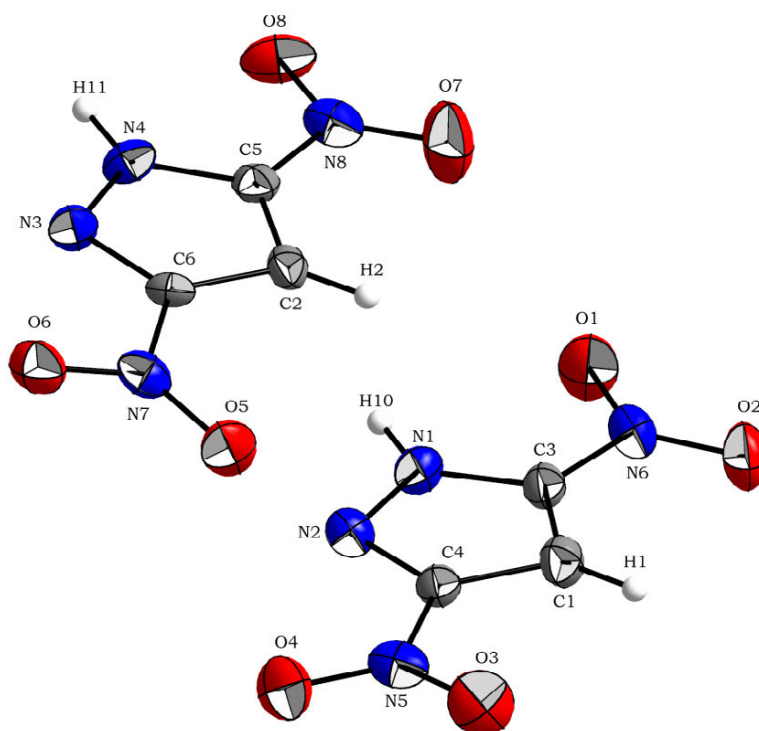
Für die 5-Chloro-3,4-dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine **14** und **19** konnten die Resonanzen mit 130.0 ppm bzw. 131.2 ppm dem Kohlenstoffatom C5 zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösemitteln konnten zur Charakterisierung der Nitroresonanzen lediglich  $^{14}\text{N}$ -Spektren aufgenommen werden, wobei eine Identifizierung der Substanzen aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht möglich ist.

## 2.2 Strukturelle Aufklärung

### 2.2.1 Neutrale Nitropyrazole

#### 2.2.1.1 3,5-Dinitropyrazol (**4**)

Geeignete Kristalle für eine röntgenographische Untersuchung an 3,5-Dinitropyrazol (**4**) konnten durch Umkristallisation aus Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **4** zeigt orthorhombische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $Pca2(1)$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus zwei Molekülen **4** zusammensetzt. Die experimentelle Kristalldichte wurde mit  $1.827\text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2)\text{ K}$  bestimmt. Die Molekülstruktur von 3,5-Dinitropyrazol (**4**) ist in Abbildung 5 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 6 wiedergegeben.



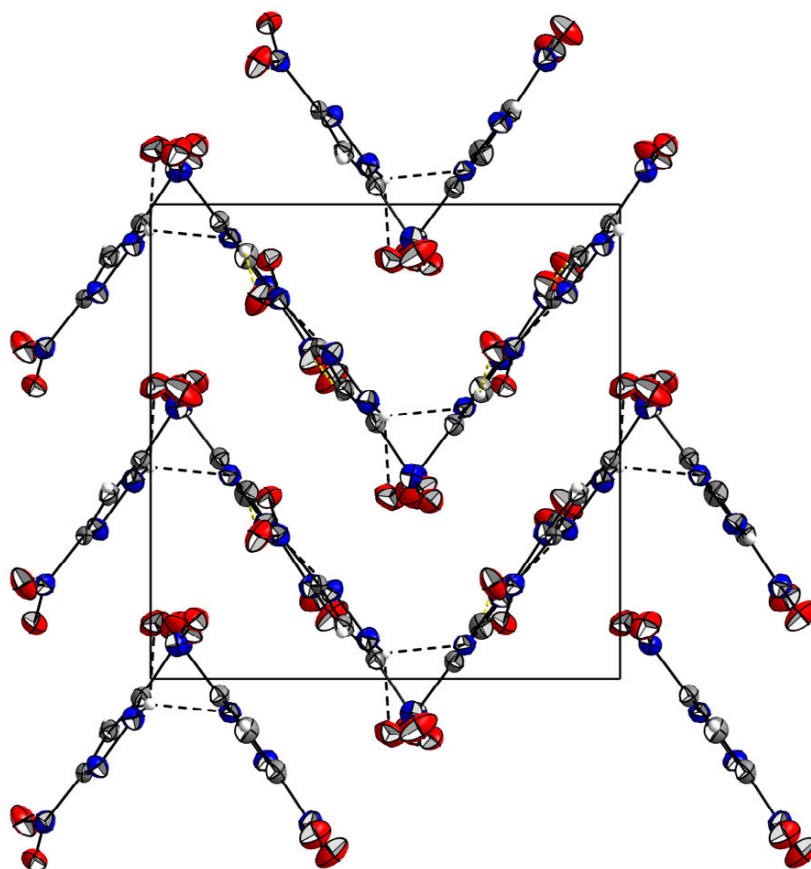
**Abbildung 5:** Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von 3,5-Dinitropyrazol (**4**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C3–N6 1.436(4), C4–N5 1.448(4), C5–N8 1.443(4), C6–N7 1.457(4), C5–N4 1.345(4), C3–N1 1.341(4), C4–N2 1.315(4), C6–N3 1.322(4), N1–N2 1.348(3), N3–N4 1.337(3), C1–C3 1.358(5), C1–C4 1.379(4), C2–C5 1.359(4), C2–C6 1.376(4).

Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion sind im Bereich zwischen 1.436(4)–1.457(4) Å und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen im Pyrazolring mit 1.315(4)–1.345(4) Å

deutlich verlängert. Die N–N-Bindungslänge für das Pyrazolsystem wurde mit 1.337(3) Å bzw. 1.348(3) Å für beide Pyrazolringe im Rahmen der experimentellen Standardabweichung annähernd identisch gefunden. Am deutlichsten fällt der Unterschied zwischen den Molekülen der asymmetrischen Einheit bei der Betrachtung der Nitro-Torsionwinkel auf. Diese wurden mit 12.5(1)° und 4.9(2)° bzw. 7.9(1)° und 5.5(2)° bestimmt, wobei sich ein direkter Zusammenhang mit den gefunden C–N-Bindungslängen ergibt.

**Tabelle 2:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **4**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N4–H11···N2	0.892 Å	2.260 Å	3.023 Å	143.39°	–0.490 Å inter
N1–H10···N3	0.840 Å	2.265 Å	3.093 Å	169.15°	–0.485 Å inter
N1–H10···O6	0.840 Å	2.563 Å	3.117 Å	124.50°	–0.157 Å inter
N4–H11···O4	0.892 Å	2.599 Å	3.402 Å	150.17°	–0.121 Å inter
C2–H2···O2	0.898 Å	2.441 Å	3.245 Å	149.24°	–0.279 Å inter
C1–H1···O5	0.900 Å	2.602 Å	3.400 Å	148.14°	–0.118 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>					
N5–O1	2.912 Å	N7–O8	2.930 Å	N8–O6	2.959 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>					
C4–O1	2.938 Å	C6–O8	2.985 Å	C5–O6	3.015 Å



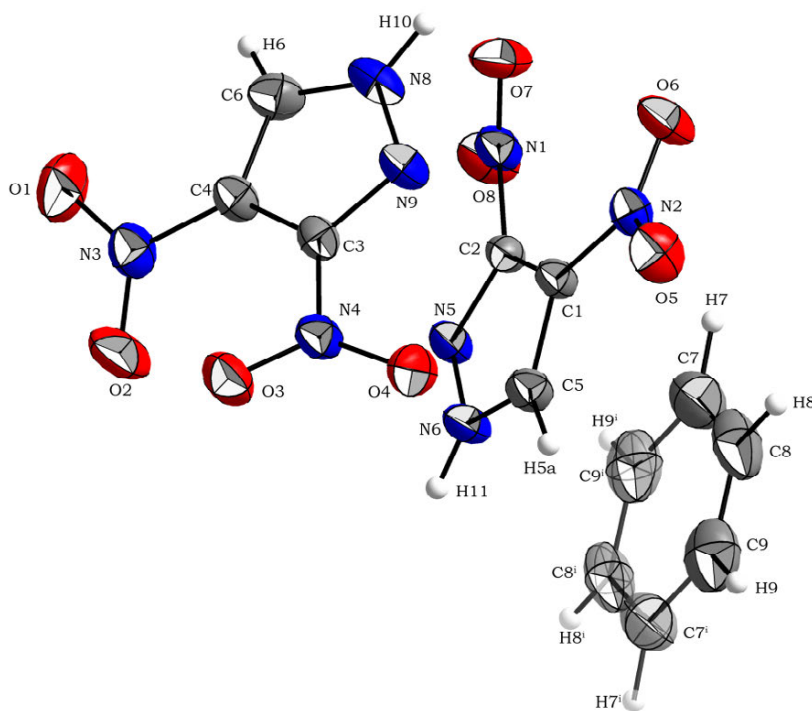
**Abbildung 6:** Kristallstruktur von 3,5-Dinitropyrazol (**4**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N–H···N sind als schwarz gebrochene Bindungsstriche dargestellt.



Die Anordnung innerhalb der Kristallstruktur von **4** ist durch die Ausbildung klassischer, sowie nichtklassischer Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Desweiteren existieren diverse N–O-, als auch C–O dipolare Wechselwirkungen, welche neben den Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Das ausgebildete Muster lässt sich als Zik-Zak-Kette entlang der kristallographischen c-Achse umschreiben, wobei innerhalb dieser Zik-Zak-Kette sowohl klassische, als auch nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die Sauerstoffatome O1, O6 und O8 sind bei der Ausbildung von dipolaren Wechselwirkungen beteiligt, wobei neben den Nitro-Nitro-Interaktionen auch Wechselwirkungen mit dem zur Nitrogruppe benachbarten Kohlenstoffatom diskutiert werden können. Während die Sauerstoffatome O1 und O6 dipolare Kontakte innerhalb der Zik-Zak-Kette ausbilden, sind die dipolaren Wechselwirkungen N7–O8, sowie C6–O8 zwischen den Zik-Zak-Ketten lokalisiert.

### 2.2.1.2 3,4-Dinitropyrazol · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Für die strukturelle Charakterisierung *via* Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle durch Umkristallisation aus einer Benzol/Diethylether-Mischung bei 4°C gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P2(1)/n* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.704 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K.



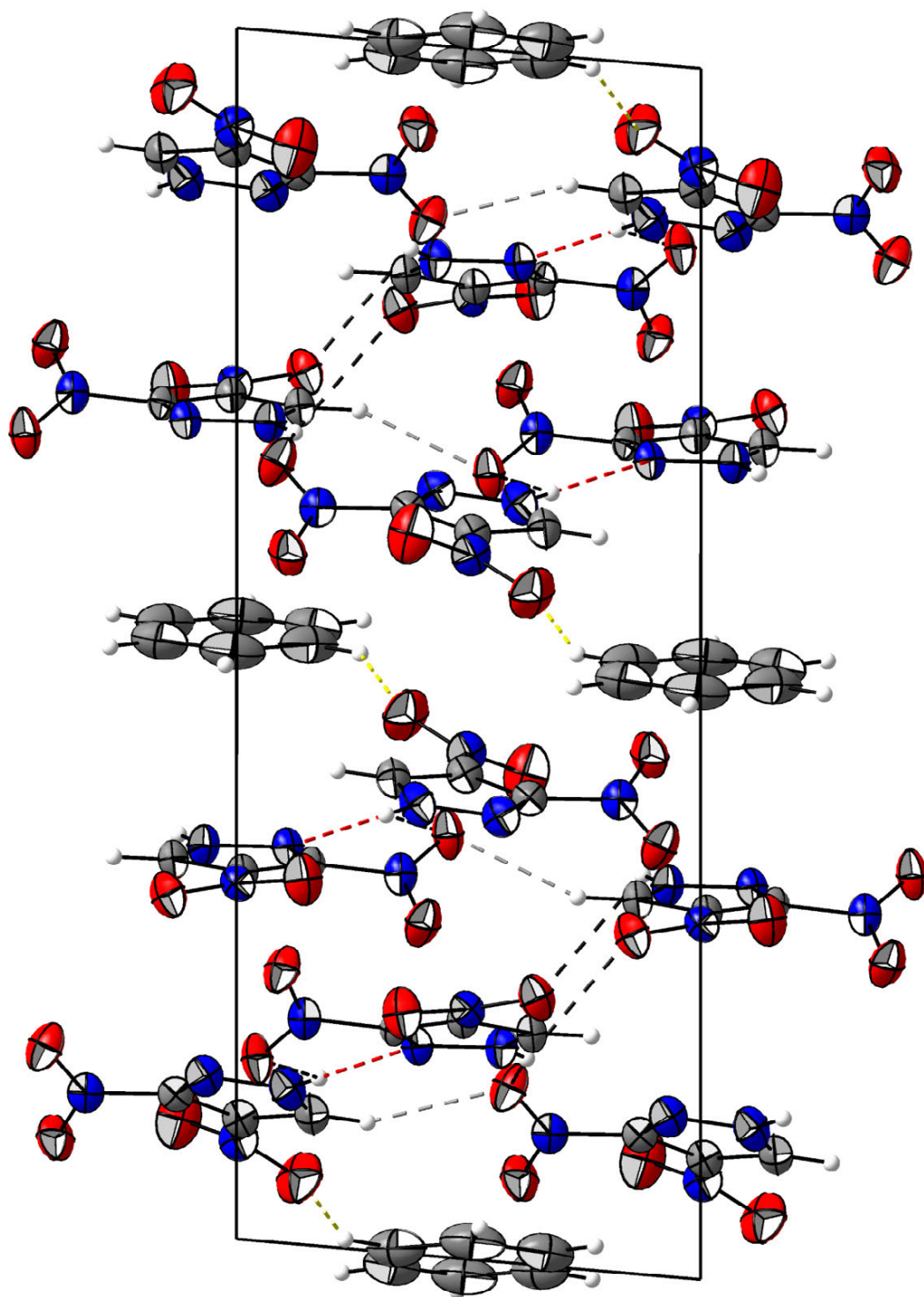
**Abbildung 7:** Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**. Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i] [1-x, -y, 2-z]. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N2 1.438(2), C2–N1 1.454(2), C3–N4 1.449(2), C4–N3 1.441(2), C2–N5 1.315(2), C3–N9 1.316(2), C5–N6 1.335(2), C6–N8 1.337(3), N5–N6 1.345(2), N8–N9 1.347(2), C1–C2 1.400(2), C1–C5 1.370(3), C3–C4 1.398(2), C4–C6 1.362(3).

Die Molekülstruktur von **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** ist in Abbildung 7 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 8 wiedergegeben. Die C–N-Bindungslängen folgen den diskutierten Tendenzen für **4** und sind im Rahmen der angegebenen Standardabweichung identisch, wobei die Bindungslängen zur Nitrofunktion mit 1.438(2)–1.454(2) Å deutlich länger gefunden werden als die entsprechenden Bindungslängen im Pyrazolring mit 1.315(2)–1.337(3) Å. Selbiges gilt für die N–N-Bindungslängen, welche mit 1.345(2) Å bzw. 1.347(2) Å für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit identisch sind.

Deutlich unterscheiden sich die Moleküle der asymmetrischen Einheit bei Betrachtung der Torsionwinkel der Nitrogruppen relativ zur Pyrazolebene. Diese wurden für **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** mit 30.3(7)° und 10.6(1)° bzw. 25.5(7)° und 19.9(1)° gefunden und sind Resultat der sterischen Abstoßung vicinaler Nitrofunktionen, sowie der ausgebildeten Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur. Sämtliche identifizierten Interaktionen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Durch die erhöhte Azidität der Pyrazolrings müssen bei der Betrachtung der intermolekularen Interaktionen sowohl klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N–H···O, als auch nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H···O berücksichtigt werden. Zusätzlich existieren dipolare Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Nitrofunktionen und den Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen des Pyrazolrings, wobei die zur Nitrogruppe benachbarten Kohlenstoffatome keinerlei Interaktion ausbilden. Das im Cokristallisat vorliegende Benzolmolekül ist über die schwache nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung des Typs C7–H7···O1 in die Kristallstruktur inkoooperiert.

**Tabelle 3:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
N6–H11···O4	0.846 Å	2.146 Å	2.877 Å	144.48°	–0.574 Å inter
N8–H10···N5	0.879 Å	2.224 Å	3.092 Å	169.36°	–0.526 Å inter
N8–H10···O8	0.879 Å	2.454 Å	3.002 Å	120.95°	–0.266 Å inter
N6–H11···O5	0.846 Å	2.593 Å	2.898 Å	102.63°	–0.127 Å inter
C5–H5···O8	0.970 Å	2.414 Å	3.251 Å	144.18°	–0.306 Å inter
C6–H6···O4	0.924 Å	2.497 Å	3.248 Å	138.66°	–0.223 Å inter
C7–H7···O1	0.970 Å	2.617 Å	3.398 Å	137.78°	–0.103 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N6–O5	2.898 Å inter
				N9–O8	2.953 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C6–O6	3.032 Å inter
				C5–O5	3.103 Å inter

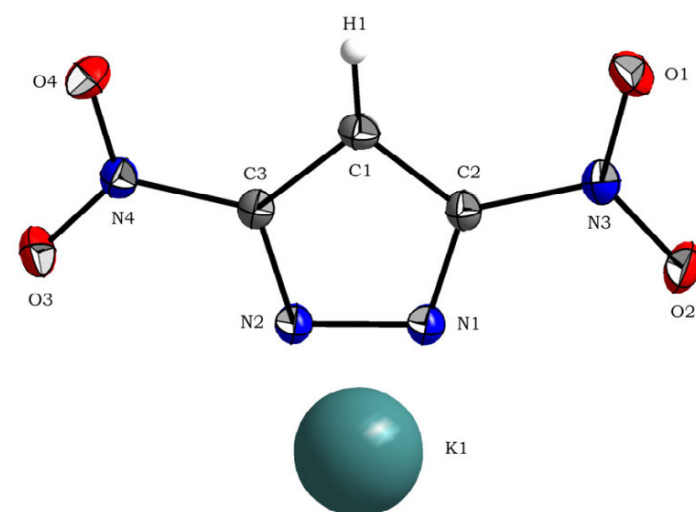


**Abbildung 8:** Kristallstruktur von 3,4-Dinitropyrazol · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**5** · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Klassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...O sind schwarz gebrochen, N-H...N rot gebrochen dargestellt. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C-H...O grau gebrochen, Wechselwirkungen zu Benzol gelb gebrochen dargestellt.

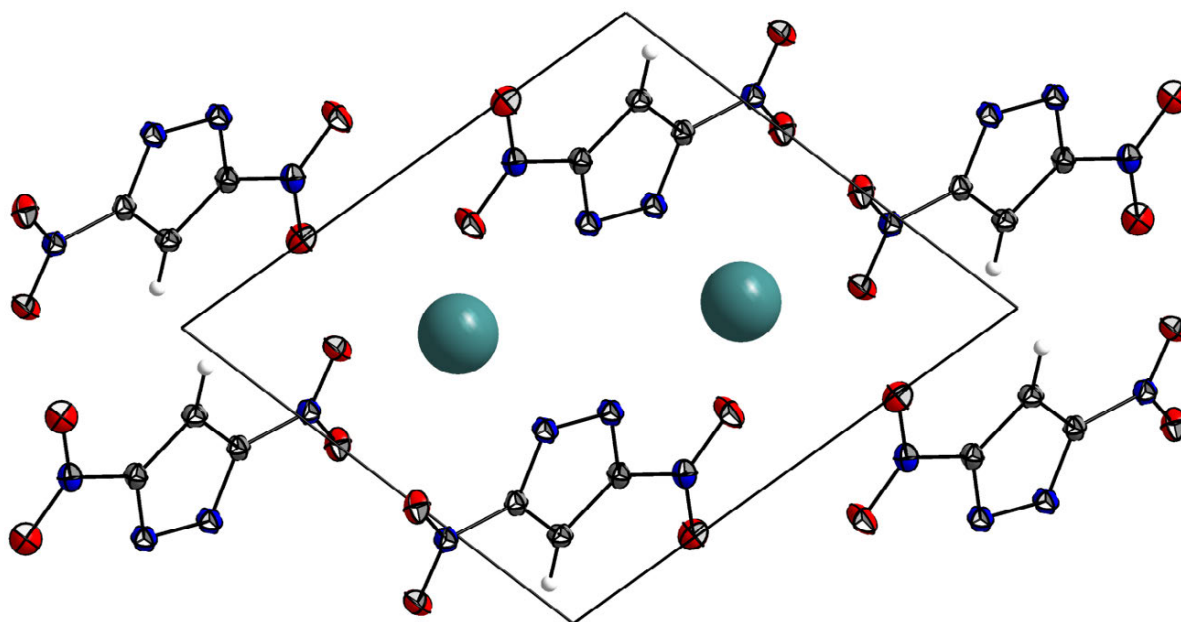
## 2.2.2 Salzartige Nitropyrazole

### 2.2.2.1 Kalium-3,5-dinitropyrazolat (**7**)

Aus wässriger Ethanol-Lösung konnten durch langsames Einengen bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. Kalium-3,5-dinitropyrazolat (**7**) zeigt trikline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $2.040 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 9 dargestellt, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 10 wiedergegeben.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von Kalium-3,5-dinitropyrazolat (**7**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C2–N3 1.432(2), C3–N4 1.430(2), C2–N1 1.355(2), C3–N2 1.354(2), N1–N2 1.343(2), C1–C2 1.380(2), C1–C3 1.376(2).

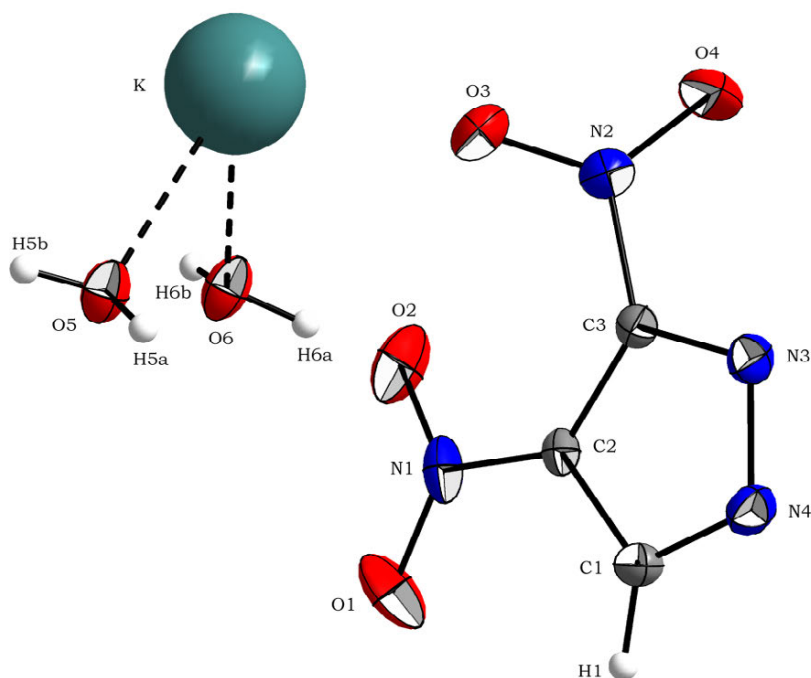


**Abbildung 10:** Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Verglichen mit der freien Säure **4** sind die Bindungslängenunterschiede deutlich weniger stark ausgeprägt. Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion wurden im Rahmen der Messgenauigkeit mit 1.432(2) Å bzw. 1.430(2) Å, ebenso wie C–N-Bindungslängen im Pyrazolring mit 1.355(2) Å bzw. 1.354(2) Å identisch gefunden. Die N–N-Bindungslänge im anionischen 3,5-Dinitropyrazolyl-System wurde für **4** mit 1.343(2) Å bestimmt. Verglichen mit der freien Säure planarisieren die Nitrogruppen, wobei die Torsionswinkel 4.7(1)° bzw. 5.7(1)° relativ zur Pyrazolebene betragen.

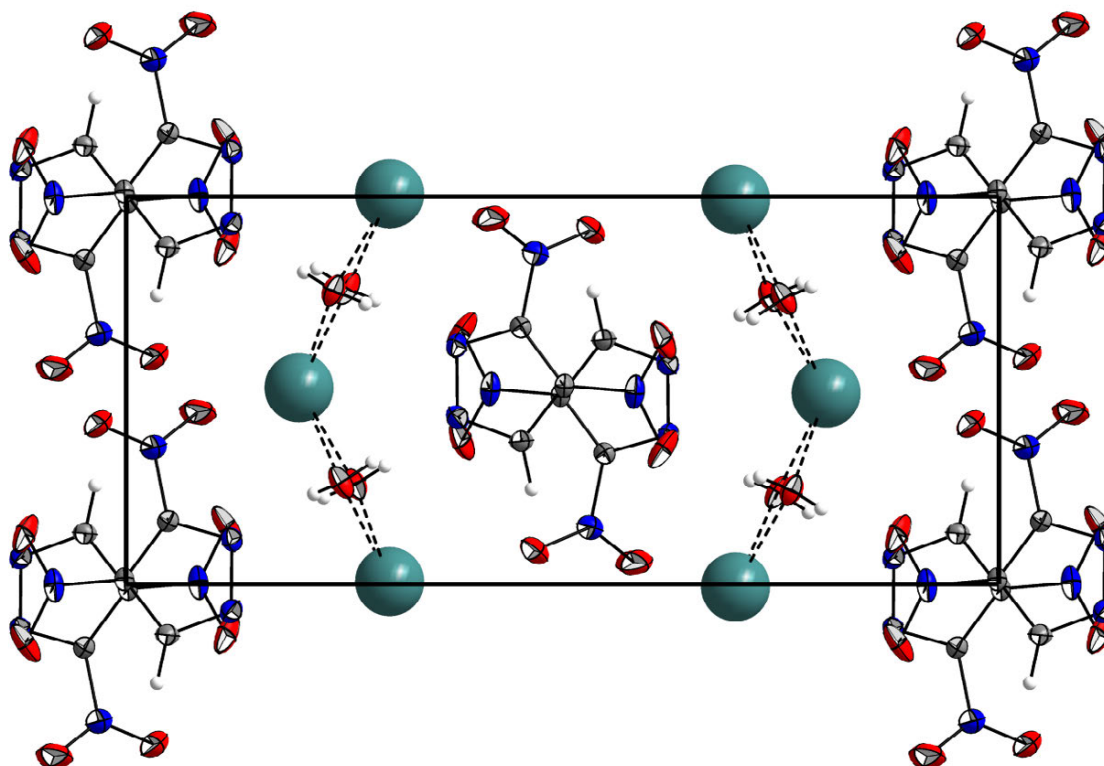
#### 2.2.2.2 Kalium-3,4-dinitropyrazolat · 2 H<sub>2</sub>O (**8**)

Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Kalium-3,4-dinitropyrazolat Dihydrat (**8**) konnten aus wässrigem Ethanol durch langsames Einengen bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Molekülstruktur zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*2(1)/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.745 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 11 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 12 wiedergegeben.



**Abbildung 11:** Molekülstruktur von Kalium-3,4-dinitropyrazolat Dihydrat (**8**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: K1–O5 2.722(2), K1–O6 2.806(2), K1–O2 3.030(2), K1–O3 2.992(2), C2–N1 1.427(2), C3–N2 1.453(3), C1–N4 1.330(2), C3–N3 1.323(2), N3–N4 1.377(2), C1–C2 1.388(3), C2–C3 1.394(3).

Während für **7** annähernd identische Bindungsparameter gefunden werden zeigt sich für Kalium-3,4-dinitropyrazolat Dihydrat (**8**) ein anderes Bild. Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion sind mit 1.427(2) Å bzw. 1.453(3) Å deutlich differenzierter, was sich ebenso in Torsionswinkeln von 9.0(1)° respektive 42.0(1)° widerspiegelt. Für die C–N-Bindungslängen im Pyrazolring werden systemtypische Abstände von 1.323(2) Å bzw. 1.330(2) Å gefunden, während die N–N-Bindungslänge mit 1.377(2) Å atypisch verlängert ist.



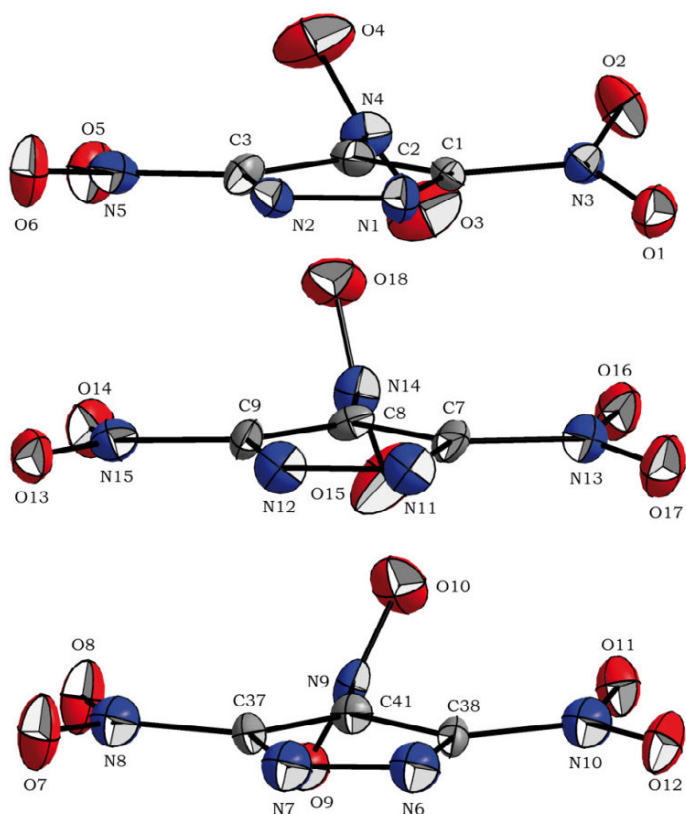
**Abbildung 10:** Kristallstruktur von Kalium-3,4-dinitropyrazolat Dihydrat (**8**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

### 2.2.2.3 Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**)

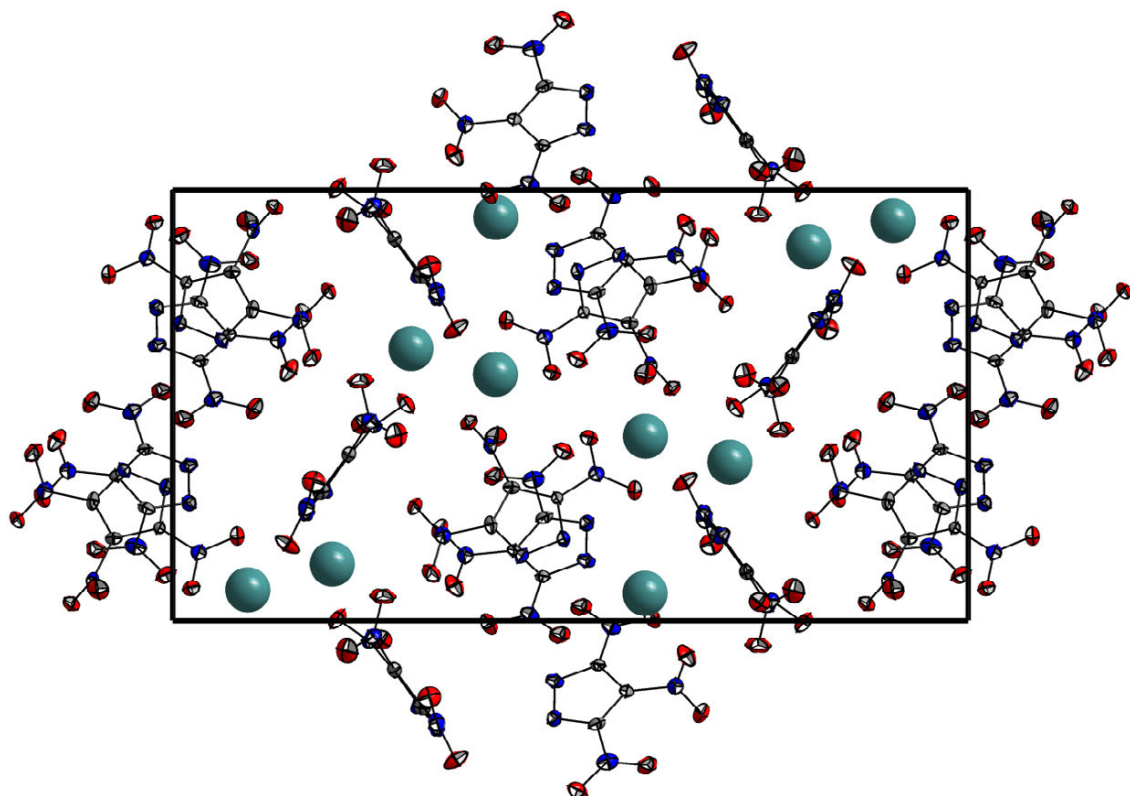
Aus wässriger Ethanol Lösung konnten bei Raumtemperatur durch langsames Einengen geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus drei kristallographisch unterschiedlichen Kalium-3,4,5-trinitropyrazolaten zusammensetzt. Die Kristalldichte für die wasserfreie Form wurde mit  $2.042 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$  bestimmt. Die Strukturen der einzelnen Trinitropyrazolat-Anionen, welche sich vorallem in der Verdrehung der Nitrogruppen voneinander unterscheiden, sind unabhängig von ihrer relativen Anordnung in der Kristallstruktur in Abbildung 13 dargestellt. Die Kristallstruktur von **9** ist in Abbildung 14 wiedergegeben.

Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion betragen für die Nitrogruppen in 3- bzw. 5-Position am Pyrazolring  $1.429(4)$ – $1.439(4) \text{ Å}$ , während für die 4-Position Bindungslängen von  $1.452(4)$ – $1.460(3) \text{ Å}$  gefunden werden. Die Verdrehung der Nitrogruppe in 4-Position relativ zur Pyrazolebene stellt den signifikantesten Unterschied der einzelnen Anionen innerhalb der asymmetrischen Einheit dar, wobei die Torsionswinkel mit  $57.9(1)^\circ$ ,  $64.1(1)^\circ$  bzw.  $75.1(1)^\circ$  bestimmt wurden. Die C–N Bindungslängen innerhalb des Pyrazolringes zeigen eine höhere Varianz als im Falle der diskutierten Dinitropyrazolat-Systeme und liegen zwischen  $1.338(3)$ – $1.356(3) \text{ Å}$ . Die N–N-Bindungslängen werden mit  $1.340(3)$ – $1.348(3) \text{ Å}$  im Rahmen der angegeben Standardabweichung annähernd identisch gefunden.





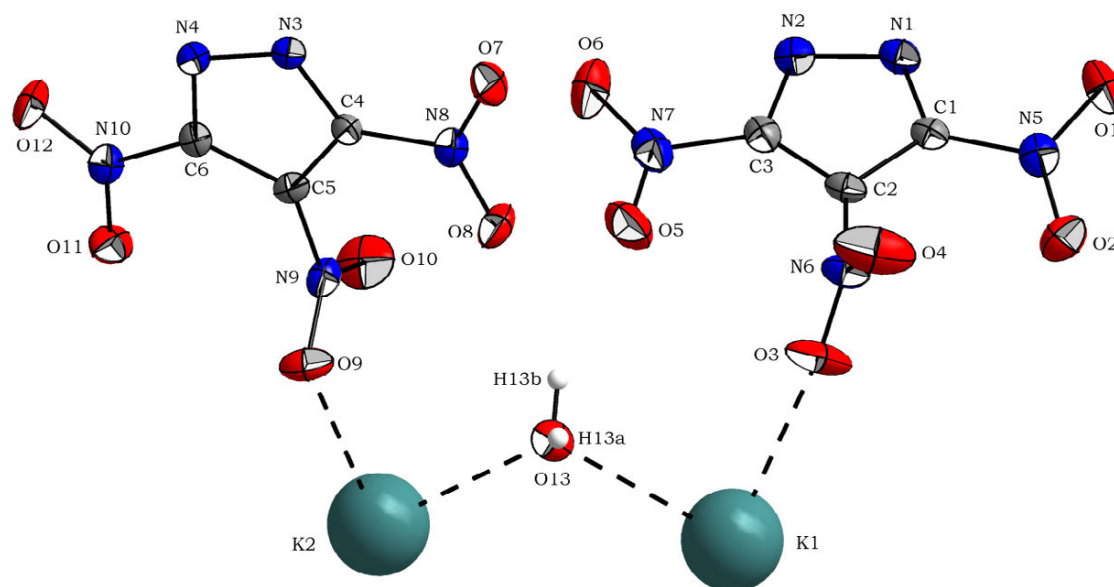
**Abbildung 13:** Trinitropyrazolat Anion innerhalb der asymmetrischen Einheit von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**). Die Darstellung der einzelnen 3,4,5-Trinitropyrazolat-Anionen ist nicht relativ zueinander und wurde zur Veranschaulichung auf eine vergleichende Perspektive reduziert; Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N3 1.435(3), C3–N5 1.438(4), C2–N4 1.452(4), C7–N13 1.429(4), C9–N15 1.439(4), C8–N14 1.458(4), C38–N10 1.432(3), C37–N8 1.438(4), C41–N9 1.460(3), C1–N1 1.350(3), C3–N2 1.341(3), C7–N11 1.338(3), C9–N12 1.352(3), C38–N6 1.345(3), C37–N7 1.356(3), N1–N2 1.348(3), N11–N12 1.345(3), N6–N7 1.340(3).



**Abbildung 14:** Kristallstruktur von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

#### 2.2.2.4 Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat · 0.5 H<sub>2</sub>O (9 · 0.5 H<sub>2</sub>O)

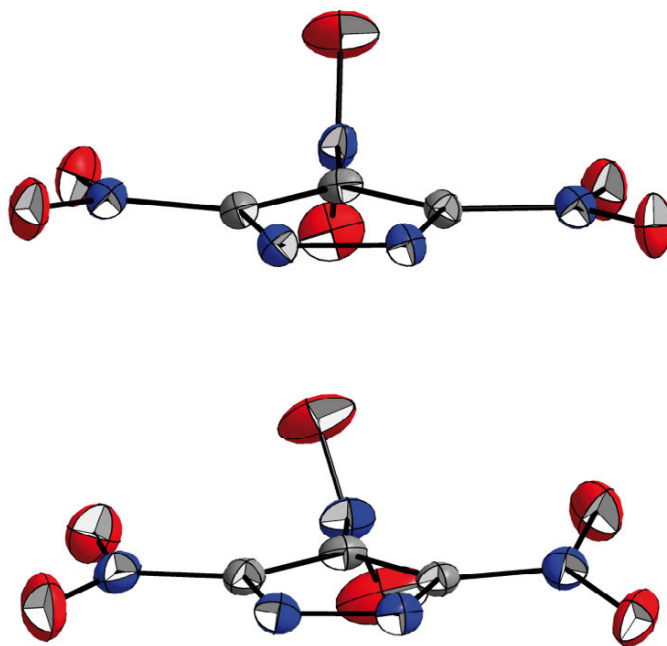
Neben der wasserfreien Form von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**) konnten bei der Kristallisation aus wässrigem Ethanol Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, welche als Hemihydrat identifiziert wurden. Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat Hemihydrat (**9** · 0.5 H<sub>2</sub>O) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*2(1)/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.964 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 dargestellt, die Anordnung im Kristallgitter in Abbildung 17 wiedergegeben.



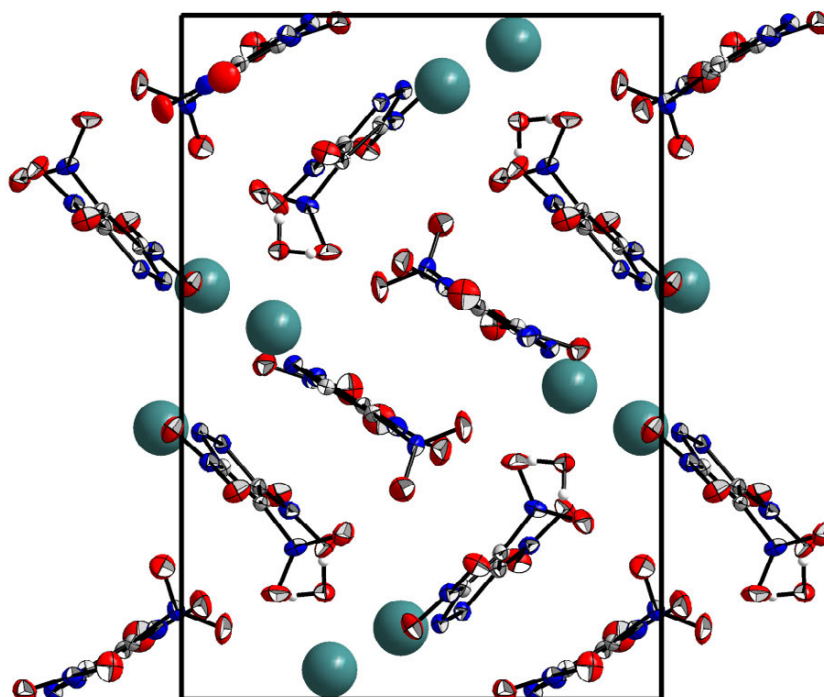
**Abbildung 15:** Molekülstruktur von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat Hemihydrat (**9** · 0.5 H<sub>2</sub>O), Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C1–N5 1.434(2), C2–N6 1.447(2), C3–N7 1.442(2), C4–N8 1.436(2), C5–N9 1.453(2), C6–N10 1.431(2), C1–N1 1.336(2), C3–N2 1.346(2), C4–N3 1.340(2), C6–N4 1.343(2), N1–N2 1.345(2), N3–N4 1.346(2), C1–C2 1.383(2), C2–C3 1.381(3), C4–C5 1.377(2), C5–C6 1.377(2).

Die C–N-Bindungslängen von **9** · 0.5 H<sub>2</sub>O sind verglichen mit der wasserfreien Form von **9** im Rahmen der angegebenen Standardabweichung identisch. Für die Nitrofunktionen in 3- bzw. 5-Position werden Bindungslängen von 1.431(2)–1.442(2) Å gefunden, während die Bindungslängen zur Nitrofunktion in 4-Position mit 1.447(2) Å bzw. 1.453(2) Å bestimmt wurden. Die Ursache für die Verlängerung der C–N-Bindungslängen ist in ihrer Verdrehung relativ zur Pyrazolebene zu finden, wobei die Torsionswinkel mit 87.1(2)° bzw. 69.6(2)° bestimmt wurden. Die C–N-Bindungslängen im Pyrazolatring entsprechen mit 1.336(2)–1.346(2) Å ebenso wie die N–N-Bindungslängen mit 1.345(2) Å bzw. 1.346(2) Å den zuvor diskutierten Strukturen. Zur Veranschaulichung der Struktur des Trinitropyrazolats als Hemihydrat wurde die für **9** gewählte Ansicht in Abbildung 16 dargestellt.





**Abbildung 16:** Trinitropyrazolat Anion innerhalb der asymmetrischen Einheit von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat Hemihydrat ( $9 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ). Die Darstellung der einzelnen 3,4,5-Trinitropyrazolat-Anionen ist nicht relativ zueinander und wurde zur Veranschaulichung auf eine vergleichende Perspektive reduziert.



**Abbildung 17:** Kristallstruktur von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat Hemihydrat ( $9 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

**Tabelle 4:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **4**, **5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und **7**

Verbindung	<b>4</b>	<b>5 · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>7</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> HKN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	158.09	177.61	196.18
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2(1)	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.6027(7)	7.4258(9)	4.7252(4)
<i>b</i> [Å]	10.3437(6)	9.7053(10)	8.0568(7)
<i>c</i> [Å]	10.4798(7)	19.283(3)	9.0899(7)
<i>α</i> [°]	90	90	105.463(7)
<i>β</i> [°]	90	94.987(13)	102.513(7)
<i>γ</i> [°]	90	90	97.264(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1149.3(1)	1384.4(3)	319.30(5)
<i>Z</i>	8	8	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.827	1.704	2.040
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.170	0.152	0.810
<i>F</i> (000)	640	724	196
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.31–25.99	4.19–26.00	4.51–26.00
Index area	$-10 \leq h \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9$	$-5 \leq h \leq 5$
	$-10 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 11$	$-9 \leq k \leq 9$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-23 \leq l \leq 23$	$-10 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	4648	20524	2373
Unabhängige Reflexe	2165	2704	1248
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	1278	1478	1121
Parameter/ Beschränkungen	216/1	254/0	113/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0757/0.0338	0.0728/0.0330	0.0262/0.0229
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0459/0.0408	0.0713/0.0653	0.0591/0.0582
GooF	0.743	0.765	1.097
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.16 / -0.16	+0.15 / -0.18	+0.24 / -0.24
Messkürzel/CCD	fx560/ –	fx590/ –	fx598/ –

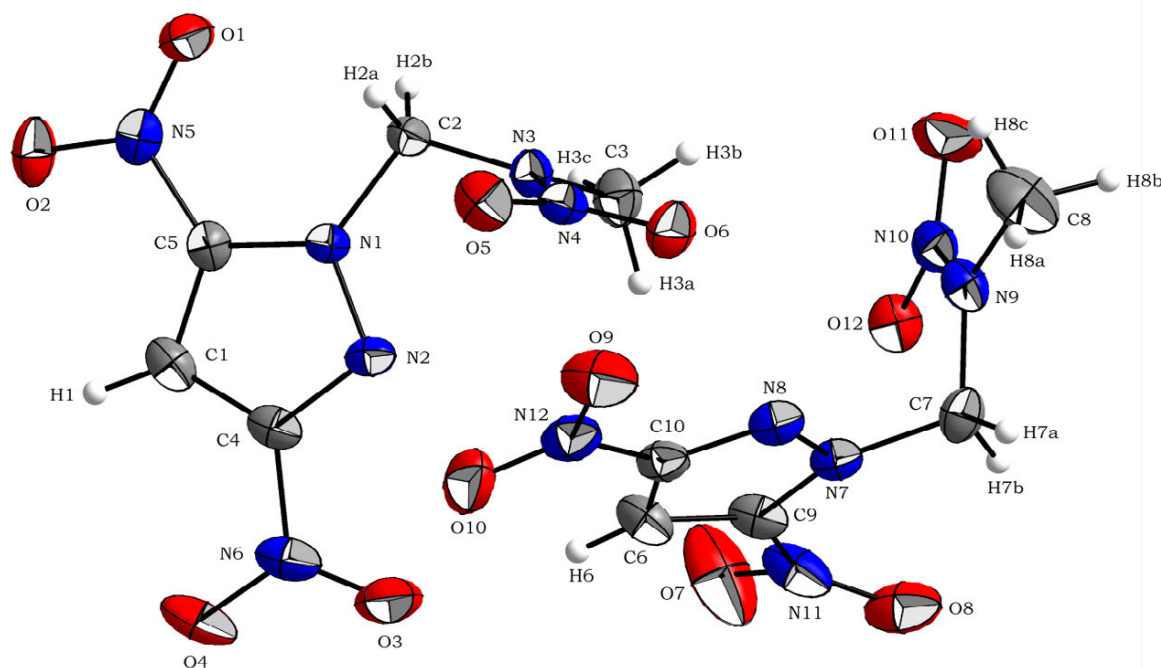
**Tabelle 5:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **8**, **9** und **9 · 0.5 H<sub>2</sub>O**

Verbindung	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>9 · 0.5 H<sub>2</sub>O</b>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> KN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> KN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> KN <sub>10</sub> O <sub>13</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	232.21	241.18	500.38
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.1850(8)	8.0903(6)	9.1537(4)
<i>b</i> [Å]	7.3925(9)	23.2010(15)	16.2201(6)
<i>c</i> [Å]	16.8204(18)	12.7533(8)	11.7468(5)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	98.330(11)	100.490(7)	104.009(4)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	883.99(18)	2353.8(3)	1692.22(12)
<i>Z</i>	4	12	4
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.745	2.042	1.964
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.616	0.702	0.702
<i>F</i> (000)	472	1440	1000
<i>λ</i> MoK <sub>α</sub> [Å]	0.71069	0.71069	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
<i>θ</i> min-max [°]	4.28–26.00	4.13–30.00	4.36–34.98
Index area	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–4 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –32 ≤ <i>k</i> ≤ 32 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	3798	17149	8243
Unabhängige Reflexe	1728	6867	2964
Reflexe ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	1192	2319	2386
Parameter/ Beschränkungen	147/0	406/0	288/0
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0492/0.0307	0.1645/0.0444	0.0364/0.0266
<i>wR</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0712/0.0672	0.0580/0.0467	0.0633/0.0612
GooF	0.902	0.603	0.953
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.26 / –0.32	+0.33 / –0.33	+0.23 / –0.29
Messkürzel/CCD	fx597/ –	fx606/ –	gx026/ –

## 2.2.3 Alkylierungsprodukte mit 1-Chloro-2-nitrazapropan

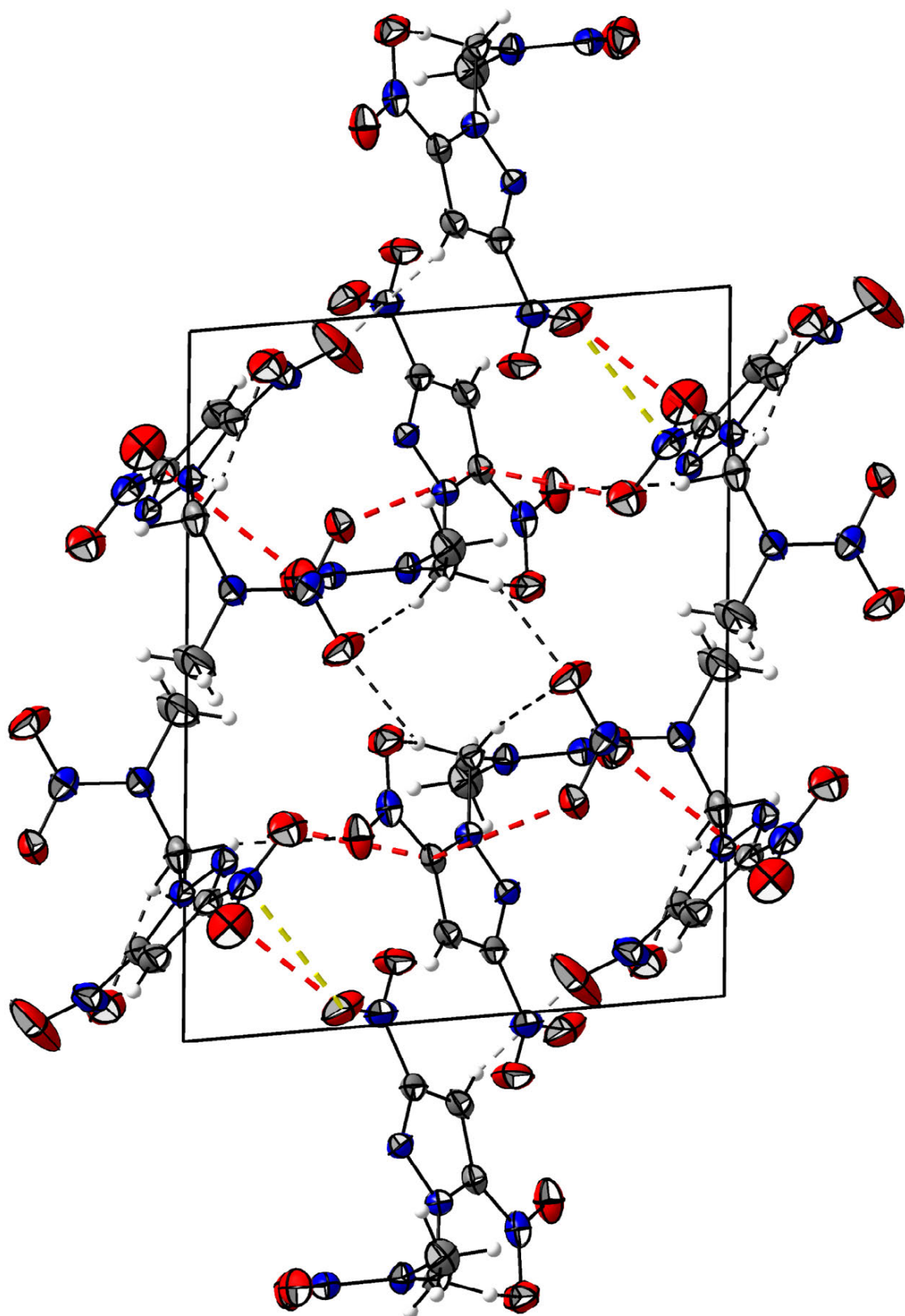
### 2.2.3.1 1-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**11**)

Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusionskristallisation aus Aceton und Dichlormethan erhalten werden. 1-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**11**) zeigt triklin Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus zwei Molekülen von **11** zusammensetzt. Die Dichte wurde bei 173(2) K mit 1.680 g cm<sup>-3</sup> bestimmt. Die Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 18 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 19 wiedergegeben.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von 1-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**11**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N4 1.356(2), N9–N10 1.346(2), N1–N2 1.335(2), N7–N8 1.340(2), C4–N6 1.446(2), C5–N5 1.434(2), C10–N12 1.442(2), C9–N11 1.441(2), C5–N1 1.355(2), C9–N7 1.358(2), C4–N2 1.330(2), C10–N8 1.318(2), C7–N7 1.465(2), C2–N1 1.487(2), C7–N9 1.432(2), C2–N3 1.415(2), C8–N9 1.451(2), C3–N3 1.450(2), C6–C9 1.351(2), C6–C10 1.386(2), C1–C4 1.377(2), C1–C5 1.362(2).

Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion des Pyrazolringes betragen 1.434(2)–1.446(2) Å und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen des Pyrazolringes mit 1.318(2)–1.355(2) Å signifikant verlängert. Die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktion sind mit 1.346(2) Å bzw. 1.356(2) Å nur marginal länger als die N–N-Bindungslängen im Pyrazolring mit 1.335(2) Å bzw. 1.340(2) Å. Die verhältnismäßig kurzen N–N-Bindungslängen lassen sich durch Mehrfachbindungsanteile, bedingt durch Konjugation des Amin-Elektronenpaares zur Nitrofunktion, erklären. Die Aminobiegewinkel, welche als Kriterium für die Konjugation eines Nitramins herangezogen werden können, wurden für **11** mit 8.8° bzw. 12.4° bestimmt. Die Verdrehung der C–NO<sub>2</sub> Gruppen relativ zur Pyrazolebene beträgt 1.8(1)°, 3.9(1)°, 4.2(1)° bzw. 29.9(1)° und ist ein Resultat der ausgebildeten intermolekularen Wechselwirkungen



**Abbildung 19:** Kristallstruktur von 1-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**11**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen gebildet von Methylenprotonen sind schwarz gebrochen, gebildet von Pyrazol C-H sind grau gebrochen dargestellt, Dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen sind gelb gebrochen, Dipolare C-O-Interaktionen sind rot gebrochen dargestellt.

innerhalb der Kristallstruktur, auf die im Folgenden eingegangen wird. Die erhöhte Azidität der C–H-Protonen führt zu einer Vielzahl von ausgebildeten nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen. Sowohl die Methylenprotonen als auch die C–H-Funktion des Pyrazolringes zeigen Interaktionen zu den Nitrogruppen der Pyrazolringe, sowie zur Nitraminfunktion. Zusätzlich konnten dipolare Wechselwirkungen des Typs C–O, als auch N–O identifiziert werden, wobei beide Moleküle der asymmetrischen Einheit über die schwache Interaktion C10–O6 miteinander interagieren. Der dipolare Charakter von **11** führt zu einer Wechselwirkung der terminalen Methylgruppe mit der Nitrofunktion des ,5-Dinitropyrazolyl-Ringes (C3–O2). Sämtliche identifizierten Wechselwirkung sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **11**

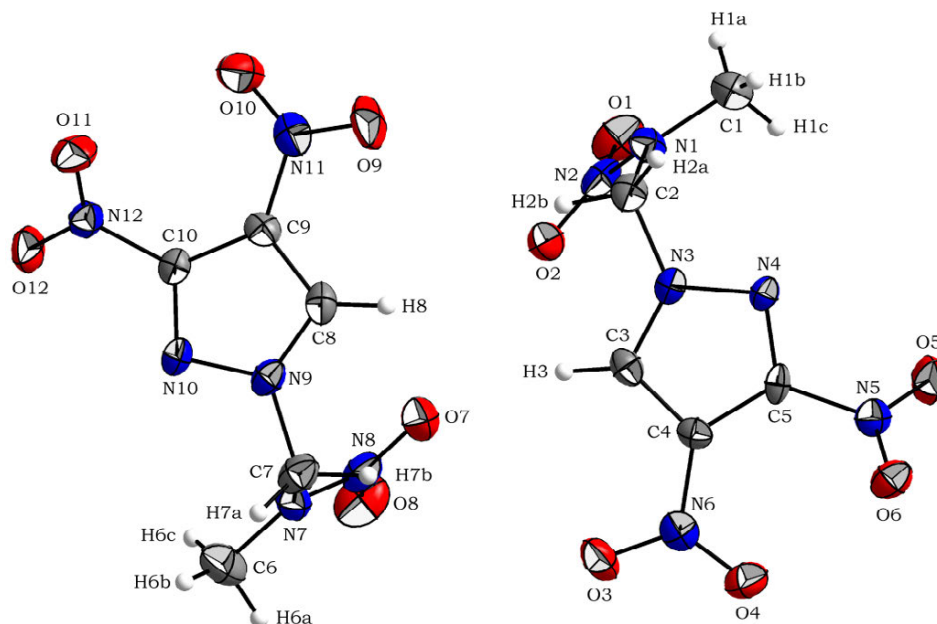
D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C7–H7a···O2	0.994 Å	2.234 Å	3.194 Å	161.91°	–0.486 Å inter
C7–H7b···O8	0.992 Å	2.273 Å	2.970 Å	126.31°	–0.447 Å intra
C2–H2b···O11	0.964 Å	2.322 Å	3.133 Å	141.37°	–0.398 Å inter
C1–H1···O7	0.916 Å	2.410 Å	3.111 Å	133.33°	–0.310 Å inter
C2–H2b···O1	0.964 Å	2.467 Å	2.736 Å	95.66°	–0.253 Å intra
C7–H7b···O10	0.992 Å	2.546 Å	3.112 Å	116.07°	–0.174 Å inter
C2–H2a···O11	0.942 Å	2.667 Å	3.572 Å	161.43°	–0.053 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N12–O3	2.913 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C10–O3	3.033 Å
C5–O12	2.906 Å	C5–O9	3.033 Å		
C3–O2	3.060 Å	C10–O6	3.061 Å		

### 2.2.3.2 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**12**)

Durch langsames Einengen einer wässrigen Ethanol-Lösung von **12**, konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**12**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P2(1)/c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich die asymmetrische Einheit aus zwei Molekülen **12** zusammensetzt. Die Dichte wurde bei 173(2) K mit 1.703 g cm<sup>–3</sup> bestimmt. Die Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 20 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 21 wiedergegeben.

Die C–N-Bindungslängen zur Nitrofunktion des Pyrazolringes werden mit 1.433(3)–1.461(3) Å gefunden und stehen im Zusammenhang mit den vorliegenden Torsionswinkeln. Verglichen mit dem Konstitutionsisomeren **11** sind die Torsionswinkel der Nitrogruppen relativ zum Pyrazolring mit 44.9(2)°, 35.3(1)°, 20.7(1)° und 13.5(1)° drastisch vergrößert. Die Ursache der stärkeren Verdrehung der Nitrogruppen ist neben den nachfolgend diskutierten Interaktionen innerhalb der Kristallstruktur von **12** vor allem auf sterische Gründe zurückzuführen. Die C–N-Bindungslängen im Pyrazolring unterscheiden sich, wie schon für **11** beobachtet, signifikant und liegen im Bereich zwischen 1.313(3)–1.332(3) Å. Die N–N-

Bindungslängen der Nitraminfunktion werden mit 1.376(3) Å bzw. 1.350(3) Å gefunden, wobei die Aminobiegewinkel mit 19.5° bzw. 3.8° bestimmt wurden.

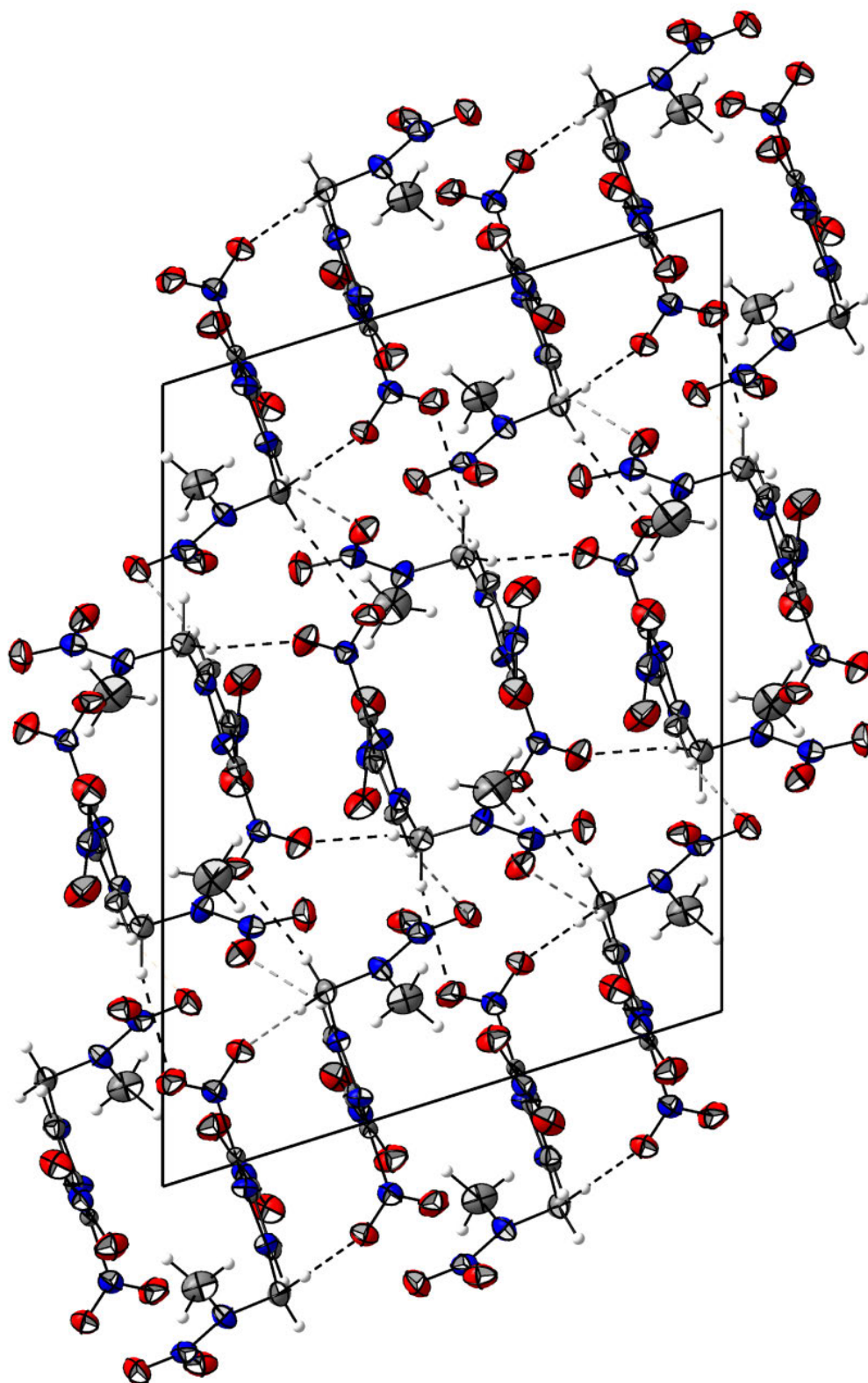


**Abbildung 20:** Molekülstruktur von 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**12**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N2 1.376(3), N7–N8 1.350(3), N3–N4 1.361(2), N9–N10 1.356(3), C4–N6 1.433(3), C5–N5 1.461(3), C9–N11 1.445(3), C10–N12 1.447(3), C3–N3 1.328(3), C5–N4 1.317(3), C8–N9 1.332(3), C10–N10 1.313(3), C2–N3 1.474(3), C7–N9 1.472(3), C2–N1 1.429(3), C7–N7 1.426(3), C1–N1 1.467(4), C6–N7 1.452(4), C3–C4 1.365(3), C4–C5 1.391(3), C8–C9 1.365(4), C9–C10 1.397(3).

**Tabelle 7:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **12**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C7–H7a···O11	0.940 Å	2.279 Å	3.155 Å	154.74°	–0.441 Å inter
C7–H7b···O5	1.073 Å	2.428 Å	3.371 Å	145.99°	–0.292 Å inter
C2–H2a···O6	0.919 Å	2.444 Å	3.359 Å	173.63°	–0.276 Å inter
C3–H3···O7	0.909 Å	2.473 Å	3.270 Å	146.50°	–0.247 Å intra
C2–H2b···O12	0.974 Å	2.480 Å	3.385 Å	154.48°	–0.240 Å inter
C8–H8···O1	0.943 Å	2.587 Å	3.444 Å	151.33°	–0.133 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>					
N2–O4	2.817 Å	N12–O9	2.849 Å	N5–O3	2.893 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>					
C5–O3	3.040 Å	C2–O1	3.086 Å	C8–O8	3.113 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O3–O6	2.831 Å





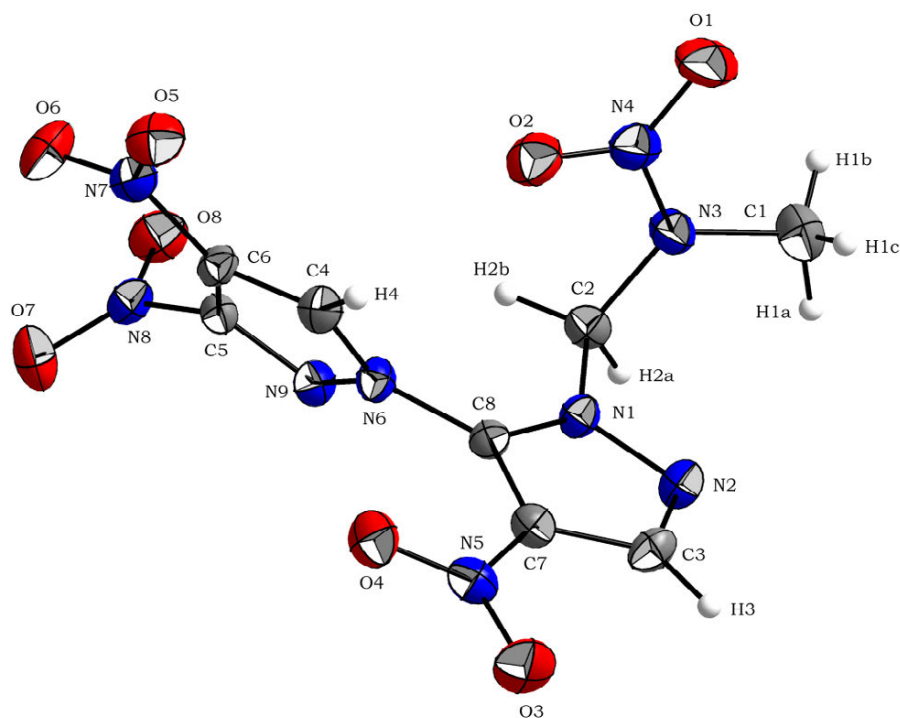
**Abbildung 21:** Kristallstruktur von 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**12**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen gebildet von Methylenprotonen sind schwarz gebrochen, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen gebildet von Pyrazol C–H sind grau gebrochen dargestellt.



Die Anordnung der einzelnen Moleküle von 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**12**) ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H $\cdots$ O geprägt. Aufgrund der hohen Azidität müssen sowohl die Methylenprotonen, als auch die C–H-Funktion des Pyrazolrings berücksichtigt werden. Die terminale Methylfunktion bildet nur sehr schwache Interaktionen (in der Größenordnung der VAN DER WAALS Radien) zu benachbarten Nitrogruppen aus, welche aufgrund des dipolaren Charakters von **12** als elektrostatische Interaktion betrachtet werden können. In Analogie zu **11** konnten für **12** dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen identifiziert werden, wobei sowohl die Nitraminfunktion als auch die Nitrogruppen des Pyrazolsystem an deren Ausbildung beteiligt sind. Zusätzlich existieren C–O-dipolare Kontakte, welche die Kristalldichte positiv beeinflussen. Im Gegensatz zum Strukturisomer **11**, konnten für **12** repulsive O–O-Kontakte aufgezeigt werden, welche mit den bereits aufgeführten Wechselwirkungen in Tabelle 7 zusammengefasst sind.

### 2.2.3.3 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (**13**)

Durch Umkristallisation aus Dichlormethan konnten für **13** geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung erhalten werden. 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (**13**) zeigt triklin Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.731 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **13** ist in Abbildung 22 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 23 wiedergegeben.

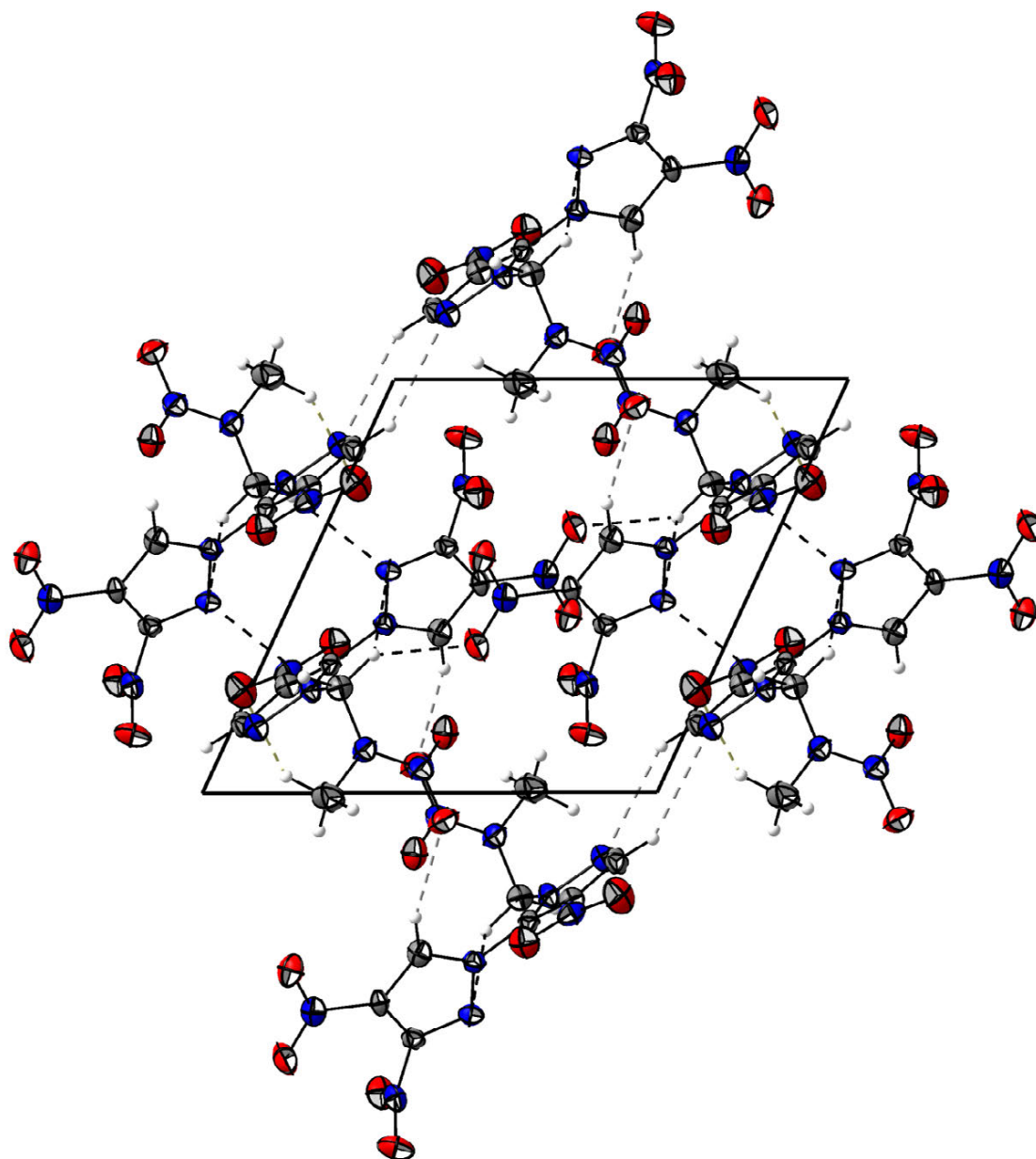


**Abbildung 22:** Molekülstruktur von 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (**13**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N3–N4 1.358(2), N1–N2 1.367(2), N6–N9 1.379(2), C5–N8 1.450(2), C6–N7 1.440(2), C7–N5 1.432(2), C8–N6 1.409(2), C3–N2 1.324(2), C8–N1 1.342(2), C4–N6 1.350(2), C5–N9 1.316(2), C2–N1 1.472(2), C2–N3 1.430(2), C1–N3 1.461(3), C3–C7 1.393(3), C7–C8 1.369(2), C4–C6 1.364(3), C5–C6 1.398(3).

Die C–N-Bindungslängen der Nitrogruppen der Pyrazolringe werden mit 1.432(2)–1.450(2) Å gefunden und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen innerhalb des Bipyrazols mit 1.316(2)–1.350(2) Å deutlich verlängert. Die Torsionswinkel der Nitrogruppen am Bipyrazol betragen relativ zur entsprechenden Pyrazolebene 5.9(1)°, 8.7(1)° und 74.4(1)° und sind ein Resultat der sterischen Abstoßung benachbarter Nitrofunktionen, sowie der ausgebildeten intra- bzw. intermolekularen Wechselwirkungen. Da beide Pyrazolringe mit zwei elektronenziehenden Substituenten derivatisiert sind, weicht das System durch Rotation um die C8–N6 Bindung aus. Die geringere Konjugation äußert sich in einer Vergrößerung der C–N-Bindungslänge auf 1.409(2) Å, wobei der Ebenenwinkel zwischen den Pyrazolringen mit 55.8(1)° bestimmt wurde. Die N–N-Bindungslängen des Bipyrazols betragen 1.367(2) Å bzw. 1.379(2) Å und sind verglichen mit der N–N-Bindungslänge des Nitramins mit 1.358(2) Å verlängert, wobei der Aminobiegewinkel der Nitraminfunktion 10.7° beträgt. Die Anordnung der einzelnen Moleküle innerhalb der Kristallstruktur ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Sowohl die C–H-Funktionen des Bipyrazols als auch die Methylenprotonen bilden durch die erhöhte Acidität Wechselwirkungen mit Nitrogruppen, sowie den Stickstoffen des Pyrazolrings aus. Für die terminale Methylgruppe von **13** wurden schwache Interaktionen zu Nitrogruppen gefunden, welche aufgrund des dipolaren Charakters von **13** als elektrostatische Interaktionen klassifiziert werden können. Desweiteren konnten zwischen den Methylenprotonen und dem Pyrazolstickstoff N9 die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung C2–H2b⋯N9 mit einem Kontaktabstand von 2.463 Å gefunden werden. Neben den beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen existieren N–O- und C–O-dipolare Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms O8, welche hochgradig gerichtet und deutlich kürzer als die Summe der VAN DER WAALS Abstände der betreffenden Atome sind. Sämtliche diskutierte Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **13** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **13**

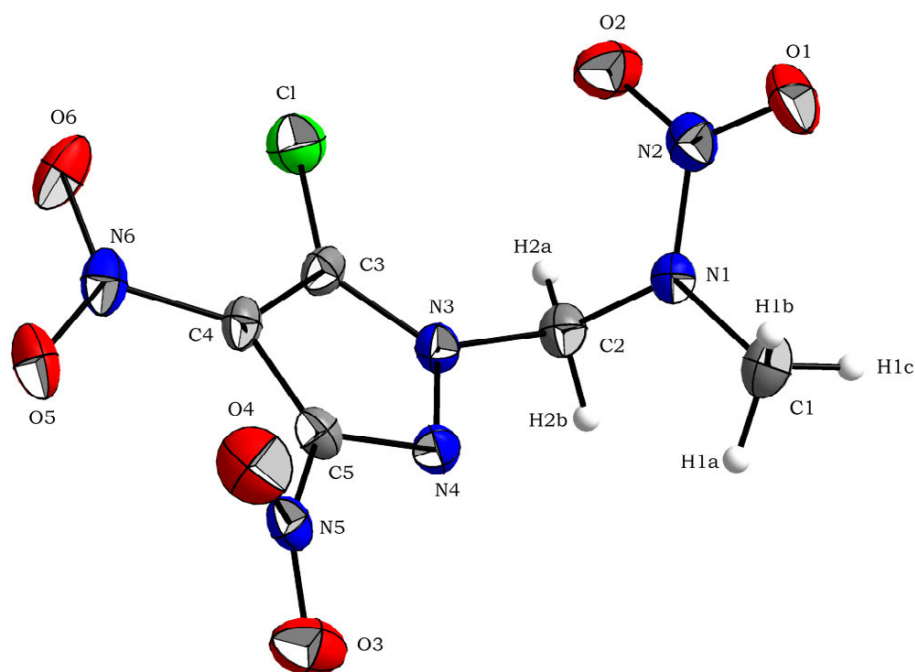
D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C4–H4⋯O1	0.953 Å	2.159 Å	3.021 Å	149.81°	–0.561 Å inter
C2–H2b⋯N9	0.978 Å	2.463 Å	3.135 Å	125.56°	–0.287 Å intra
C2–H2a⋯N9	0.975 Å	2.514 Å	3.279 Å	135.24°	–0.236 Å inter
C2–H2b⋯O6	0.978 Å	2.526 Å	3.255 Å	131.26°	–0.194 Å inter
C1–H1a⋯O3	0.997 Å	2.621 Å	3.430 Å	138.30°	–0.099 Å inter
C3–H3⋯N2	0.957 Å	2.702 Å	3.416 Å	131.95°	–0.048 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N7–O8	2.921 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C6–O8	3.114 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O5–O5	2.871 Å
				O2–O8	2.893 Å



**Abbildung 23:** Kristallstruktur von 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (**13**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Methylenprotonen sind schwarz gebrochen, nichtklassische Wasserstoffbrücken der C-H-Funktion des Pyrazols sind grau gebrochen, Wechselwirkungen der terminalen Methylprotonen sind gelb gebrochen dargestellt.

#### 2.2.3.4 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**14**)

Eine röntgenographische Charakterisierung von 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**14**) konnte an Einkristallen, welche bei 4 °C aus Acetonitril durch langsames Einengen entstehen, durchgeführt werden. **14** zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.799 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **14** ist in Abbildung 24 dargestellt, die Anordnung im Kristall ist in Abbildung 25 wiedergegeben.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**14**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: C3–Cl 1.688(2), N1–N2 1.347(2), N3–N4 1.358(2), C4–N6 1.435(3), C5–N5 1.480(3), C5–N4 1.310(3), C3–N3 1.353(3), C2–N3 1.474(3), C2–N1 1.443(3), C1–N1 1.455(3), C3–C4 1.383(3), C4–C5 1.398(3).

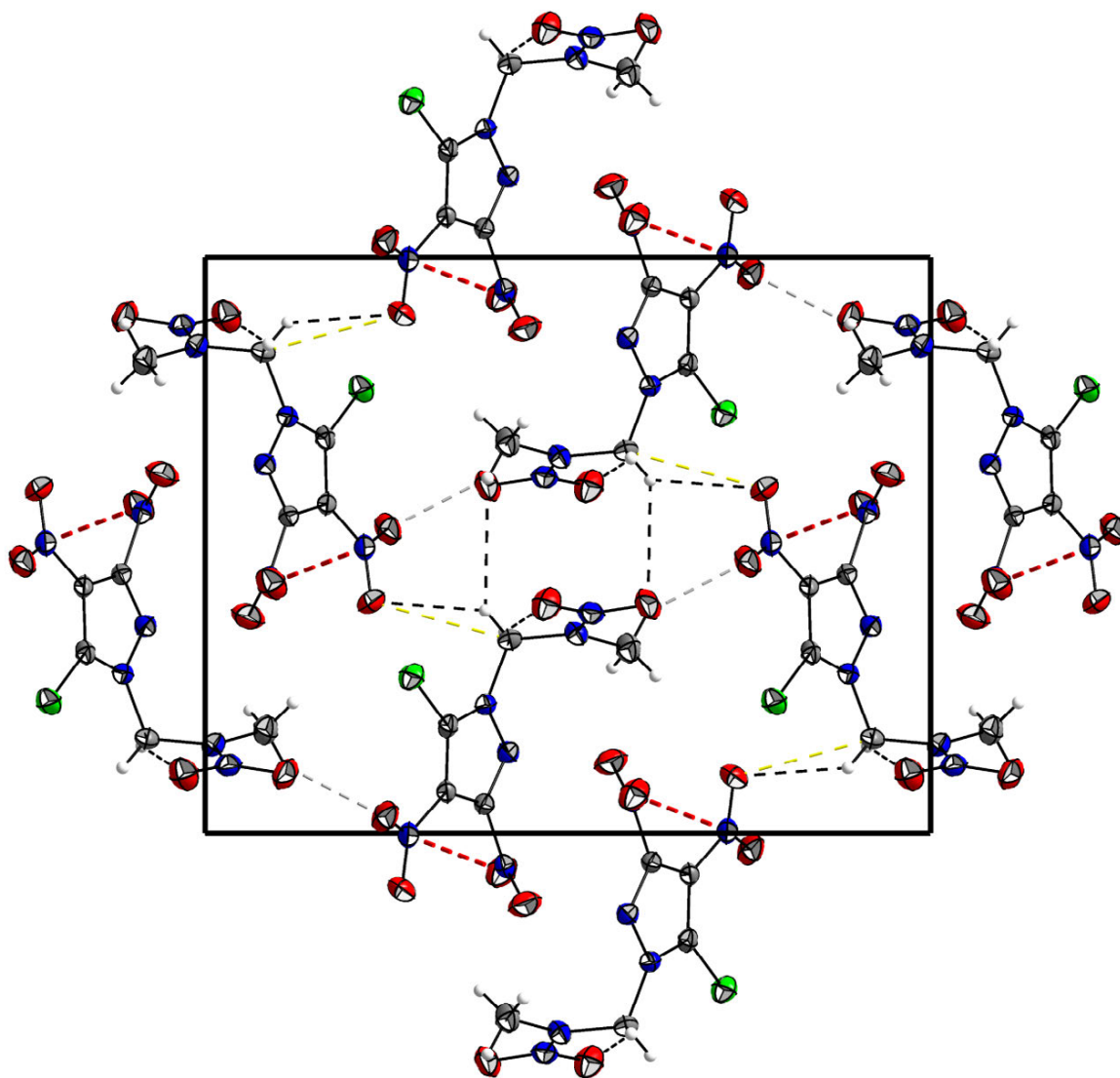
Die C–N-Bindungslängen der Nitrogruppen des Pyrazolrings werden mit 1.480(3) Å und 1.435(3) Å gefunden, wobei die Verdrehung relativ zur Pyrazolebene 49.4(2)° und 13.7(2)° beträgt. Die C–N-Bindungslängen innerhalb des Pyrazolrings entsprechen mit 1.310(3) Å bzw. 1.353(3) Å den bereits diskutierten Abständen analoger Systeme. Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird mit 1.347(2) Å kürzer gefunden als die N–N-Bindungslänge innerhalb des Pyrazolrings mit 1.358(2) Å, was auf deutliche Mehrfachbindungsanteile rückschließen lässt. Ein Aminobiegewinkel von 0.4° verdeutlicht die durch Konjugation zur Nitrogruppe bedingte planare Umgebung des Aminstickstoffs. Die C–Cl-Bindungslänge wird mit 1.688(2) Å signifikant kürzer gefunden, als die für  $C_{ar}$ –Cl von ALLEN gefundenen Bindungslängen im Bereich von 1.739–1.720 Å<sup>[19]</sup>. Die drastische Verkürzung der C–Cl-Bindungslänge wird durch den extremen Elektronenzug des Dinitropyrazolyl-Substituenten verursacht.

Die Anordnung von 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**14**) innerhalb der Kristallstruktur ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen sowie dipolarer Nitro-Nitro-Wechselwirkungen geprägt. Die Methylenprotonen, als auch die terminalen Methylprotonen bilden hierbei Kontakte zu den Nitrogruppen des Pyrazols und zur Nitraminfunktion aus. Die dipolare N–O-Wechselwirkung N6–O3 ist hochgradig gerichtet und verantwortlich für die starke Verdrehung der Nitrogruppe N5O3O4 aus der Pyrazolebene. Eine Konsequenz dieser dipolaren Wechselwirkung ist die repulsive Interaktion des Sauerstoffatoms O3 mit O6 der benachbarten Nitrogruppe. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst, wobei dipolare

Wechselwirkungen bis zu einem *cut-off*-Kriterium von kleiner 0.1 Å bzgl. der Summe der VAN DER WAALS Radien berücksichtigt wurden.

**Tabelle 9:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **14**

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1–H1c···O6	0.911 Å	2.461 Å	3.266 Å	147.32°	–0.259 Å inter
C2–H2b···O2	0.957 Å	2.550 Å	3.431 Å	153.00°	–0.170 Å inter
C2–H2a···O5	0.931 Å	2.607 Å	3.062 Å	110.63°	–0.113 Å inter
C2–H2a···O1	0.931 Å	2.635 Å	3.263 Å	125.33°	–0.085 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N6–O3	2.886 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C2–O5	3.062 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O6–O3	2.850 Å

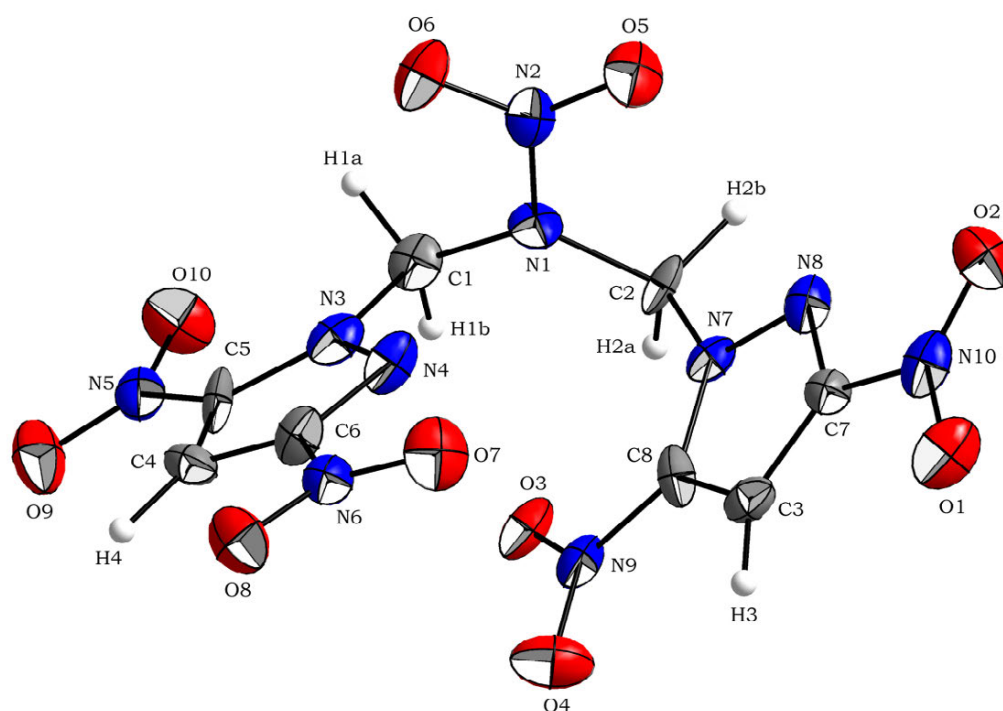


**Abbildung 25:** Kristallstruktur von 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**14**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen der Methylenprotonen sind schwarz gebrochen, der Methylprotonen grau gebrochen dargestellt, Dipolare N–O-Interaktion ist rot gebrochen, dipolare C–O Interaktion ist gelb gebrochen dargestellt.

## 2.2.4 Alkylierungsprodukte mit 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan

### 2.2.4.1 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**15**)

Mittels Diffusionkristallisation aus Aceton/Dichlormethan konnten für **15** geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**15**) zeigt monokline Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2(1)/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von  $1.804 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $173(2) \text{ K}$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 27 wiedergegeben.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**15**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in [Å]: N1–N2 1.388(5), N3–N4 1.354(5), N7–N8 1.357(5), C5–N5 1.428(7), C6–N6 1.454(7), C7–N10 1.450(7), C8–N9 1.452(7), C5–N3 1.361(7), C6–N4 1.347(7), C7–N8 1.332(6), C8–N7 1.363(7), C1–N3 1.513(7), C1–N1 1.399(7), C2–N7 1.447(7), C2–N1 1.448(7), C4–C5 1.359(8), C4–C6 1.380(8), C3–C7 1.362(7), C3–C8 1.345(7).

Die C–N-Bindungslängen der Nitrofunktionen zum Pyrazolring liegen im Bereich zwischen  $1.428(7)$ – $1.454(7) \text{ Å}$  und sind verglichen mit den C–N-Bindungslängen innerhalb des Pyrazolringes mit  $1.332(6)$ – $1.363(7) \text{ Å}$  deutlich verlängert. Die Nitrogruppen der Pyrazolringe sind annähernd coplanar zur Pyrazolebene, wobei die Torsionswinkel zwischen  $3.5(1)$ – $5.4(1)^\circ$  liegen. Die C–N-Bindungslängen innerhalb der Alkylnitraminkette sind analog zu den zuvor diskutierten Nitraminen deutlich unterschiedlich, wobei für **15** die größte C–N-Bindungslängendifferenz aller in diesem Kapitel präsentierter Nitramine festgestellt werden konnte. Die zum 3,5-Dinitropyrazolyl-Substituenten zugewandte C–N-Bindung C1–N3 ist mit  $1.513(7) \text{ Å}$  extrem verlängert, während die zur Nitraminfunktion zugewandte C–N-Bindung C1–N1 mit  $1.399(7) \text{ Å}$  deutliche Doppelbindungsanteile aufweist. Die N–N-Bindungslänge der Nitraminfunktion wird mit  $1.388(5) \text{ Å}$  gefunden und ist verglichen mit



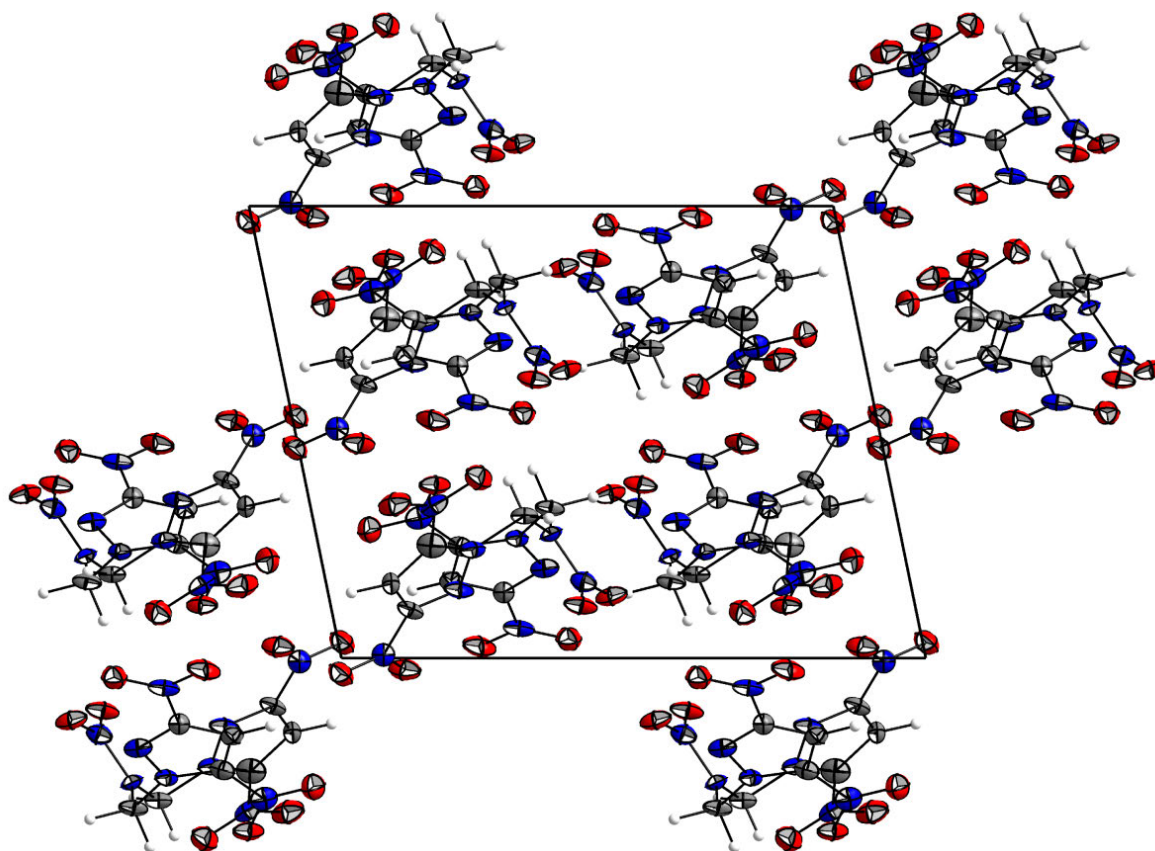
den N–N-Bindungslängen des Pyrazolrings mit 1.354(5) Å bzw. 1.357(5) Å verlängert. Bezüglich der Struktur kann der Aminstickstoff der Nitraminfunktion als planar beschrieben werden, wobei der Aminobiege­winkel mit 1.6° gefunden wird. Die Struktur von **15** ist bzgl. der Anordnung der Pyrazolsubstituenten einzigartig. Während planare, konjugierte, sterisch anspruchsvolle, nitrierte Heterozyklen eine orthogonale Anordnung der Substituenten favorisieren, wird für **15** ein Ebenewinkel von 27.4(3)° zwischen den Pyrazolringen gefunden. Die Ursache hierfür ist in den intra-, sowie intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **15** zu finden. Sämtliche im folgenden diskutierten Wechselwirkungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **15**

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C4–H4⋯O4	1.030 Å	2.222 Å	3.146 Å	148.48°	–0.498 Å inter
C2–H2b⋯O2	1.139 Å	2.232 Å	2.968 Å	119.83°	–0.488 Å inter
C3–H3⋯O8	1.003 Å	2.305 Å	3.258 Å	158.25°	–0.415 Å inter
C2–H2b⋯O6	1.139 Å	2.329 Å	3.268 Å	138.20°	–0.391 Å inter
C2–H2a⋯O6	0.999 Å	2.340 Å	3.250 Å	151.02°	–0.380 Å inter
C1–H1a⋯O5	1.070 Å	2.588 Å	3.626 Å	163.53°	–0.132 Å inter
C2–H2a⋯O3	0.999 Å	2.421 Å	2.853 Å	105.33°	–0.299 Å intra
C1–H1a⋯O10	1.070 Å	2.442 Å	2.769 Å	96.19°	–0.278 Å intra
C1–H1b⋯O3	0.941 Å	2.482 Å	2.965 Å	111.98°	–0.238 Å intra
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N9–O1	2.848 Å
				N5–O7	2.922 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C7–O10	3.001 Å
C6–O3	3.012 Å	C5–O7	3.069 Å	C3–O9	3.112 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O1–O3	2.938 Å

Aufgrund der hohen Azidität müssen sowohl die Methylenprotonen, als auch die C–H-Funktionen der 3,5-Dinitropyrazolringe bei der Betrachtung der Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Beide C–H-Funktionen des 3,5-Dinitropyrazols bilden nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrogruppen des anderen 3,5-Dinitropyrazolyl-Substituenten aus. Die Nitrogruppe der Nitraminfunktion ist auf Wechselwirkungen zu den Methylenprotonen benachbarter Moleküle beschränkt. Zusätzlich konnten nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen intramolekularer Natur zwischen Methylenprotonen und den Nitrogruppen der Pyrazole in 5-Position identifiziert werden. Speziell die intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung C1–H1b⋯O3 steuert zur unerwarteten Konformation von **15** bei. Neben den aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen existieren diverse hochgerichtete dipolare Kontakte. Die an 5-Position des Pyrazolringes gebundenen Nitrogruppen zeigen dipolare Wechselwirkungen zu den Nitrogruppe an 3-Position des zweiten Pyrazolringes. Zusätzlich existieren dipolare C–O-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen in 3-Position und der Nitrogruppe

in 5-Position des zweiten Pyrazolringes. Neben diesen attraktiven Wechselwirkungen konnte, bei einem *cut-off*-Kriterium von kleiner 0.1 Å bzgl. der Summe der VAN DER WAALS Radien die repulsive Interaktion der Sauerstoffatome O3–O6 identifiziert werden.

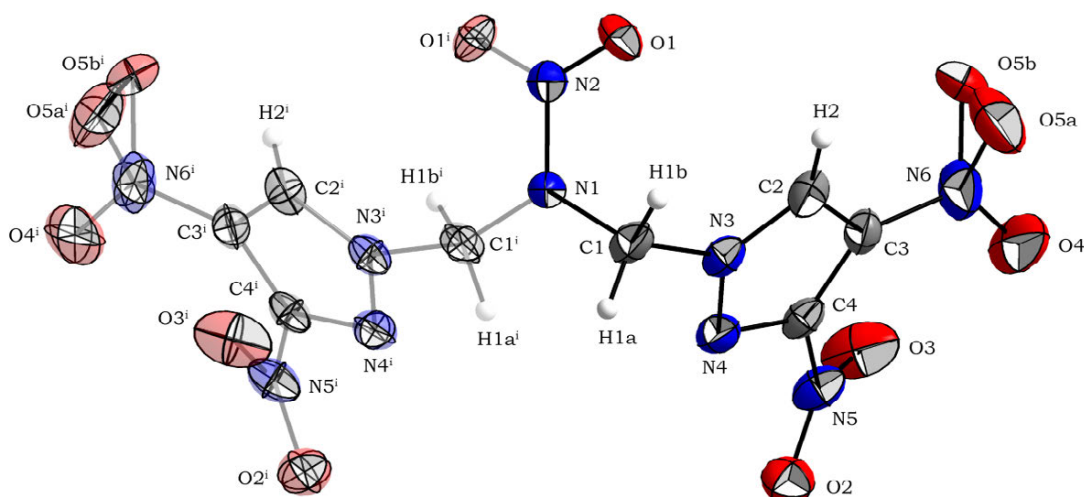


**Abbildung 27:** Kristallstruktur von 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**15**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

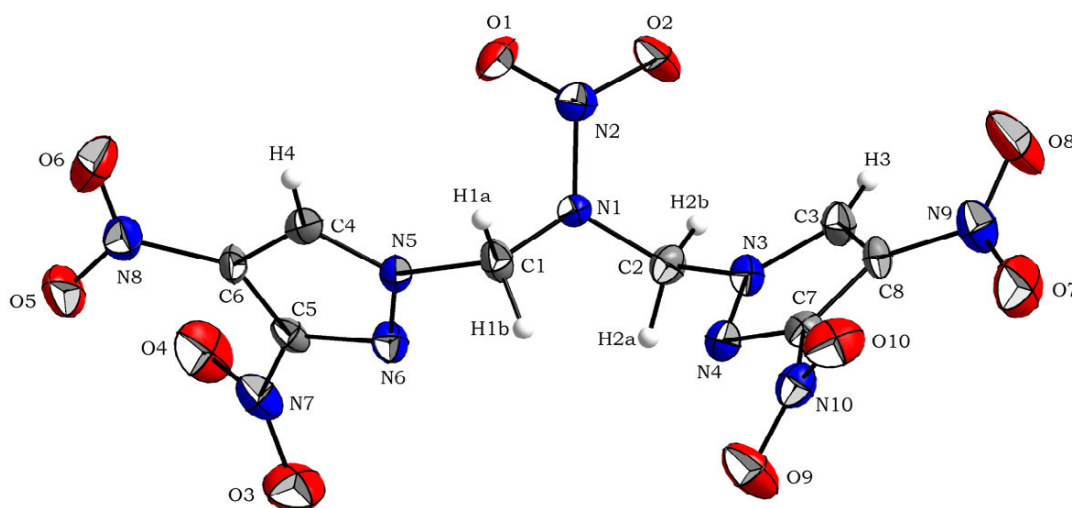
#### 2.2.4.2 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**16**)

Durch Diffusionskristallisation aus Acetonitril/Diethylether konnten Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Für 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**16**) wurden eine monokline Modifikation **16a**, sowie eine orthorhombische Modifikation **16b** gefunden. **16a** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer Dichte von 1.804 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K. Die Molekülstruktur von **16a** ist in Abbildung 28 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 30 wiedergegeben. Für die orthorhombische Modifikation **16b** wurde die Raumgruppe *Pbca* gefunden, wobei sich die Zelle aus acht Formeleinheiten aufbaut. Die Kristalldichte wurde mit 1.794 g cm<sup>-3</sup> bei 173(2) K bestimmt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt, die Anordnung im Kristall in Abbildung 31 wiedergegeben.





**Abbildung 28:** Molekülstruktur der monoklinen Modifikation von 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**16a**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Symmetrie Operation [i]  $[-x, y, 0.5-z]$ . Ausgewählte Bindungslängen in Å: N1–N2 1.373(3), N3–N4 1.358(2), C3–N6 1.432(3), C4–N5 1.460(3), C2–N3 1.340(3), C4–N4 1.317(2), C1–N3 1.472(3) C1–N1 1.442(3), C2–C3 1.376(3), C3–C4 1.396(3).



**Abbildung 29:** Molekülstruktur der orthorhombischen Modifikation von 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazopropan (**16b**). Thermische Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Ausgewählte Bindungslängen in Å: N1–N2 1.376(2), N3–N4 1.354(2), N5–N6 1.353(2), C5–N7 1.458(3), C6–N8 1.437(3), C7–N10 1.458(3), C8–N9 1.442(3), C3–N3 1.340(3), C4–N5 1.333(3), C5–N6 1.317(2), C7–N4 1.316(2), C1–N5 1.460(3), C2–N3 1.470(3), C1–N1 1.442(3), C2–N1 1.436(3), C4–C6 1.363(3), C5–C6 1.377(3), C3–C8 1.358(3), C7–C8 1.385(3).

Während sich für die monokline Modifikation **16a** die asymmetrische Einheit aus einem halben Molekül **16** zusammensetzt und  $C_2$ -Symmetrie besitzt, zeigt **16b** nur  $C_2$ -ähnliche Symmetrie. Die C–N-Bindungslängen zu den Nitrogruppen am Pyrazolring werden für beide Modifikationen mit 1.432(3)–1.442(3) Å für die Nitrogruppe an C4-Position, sowie mit 1.458(3)–1.460(3) Å für die Nitrogruppen an C3-Position identisch gefunden. Die Verdrehung der Nitrofunktionen relativ zur Pyrazolebene wurde für die Nitrogruppen an C3-Position für **16a** mit 32.8(2)° bestimmt, während die Torsionswinkel für **16b** 42.0(2)° beträgt. Aufgrund der Fehlordnung des Sauerstoffatoms O5 sind die Torsionswinkel der

Nitrogruppe an C4-Position nicht Bestandteil der Strukturdiskussion. Die C–N-, sowie N–N-Bindungslängen innerhalb des Pyrazolringes sind für beide Modifikationen im Rahmen der gegebenen Standardabweichung identisch, was auch für die N–N-Bindungslängen der Nitraminfunktion mit 1.373(3) Å für **16a** und 1.376(2) Å für **16b** zutrifft. Während der Aminobiege­winkel für **16a** symmetriebedingt 0° beträgt, beschreibt ein Aminobiege­winkel von 20.7° die Struktur des Aminstickstoffs von **16b**. Der von den Pyrazolringen eingeschlossene Ebenenwinkel beträgt für **16a** 75.7(1)° und wird für **16b** mit 82.1(1)° gefunden.

**Tabelle 11:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **16a**

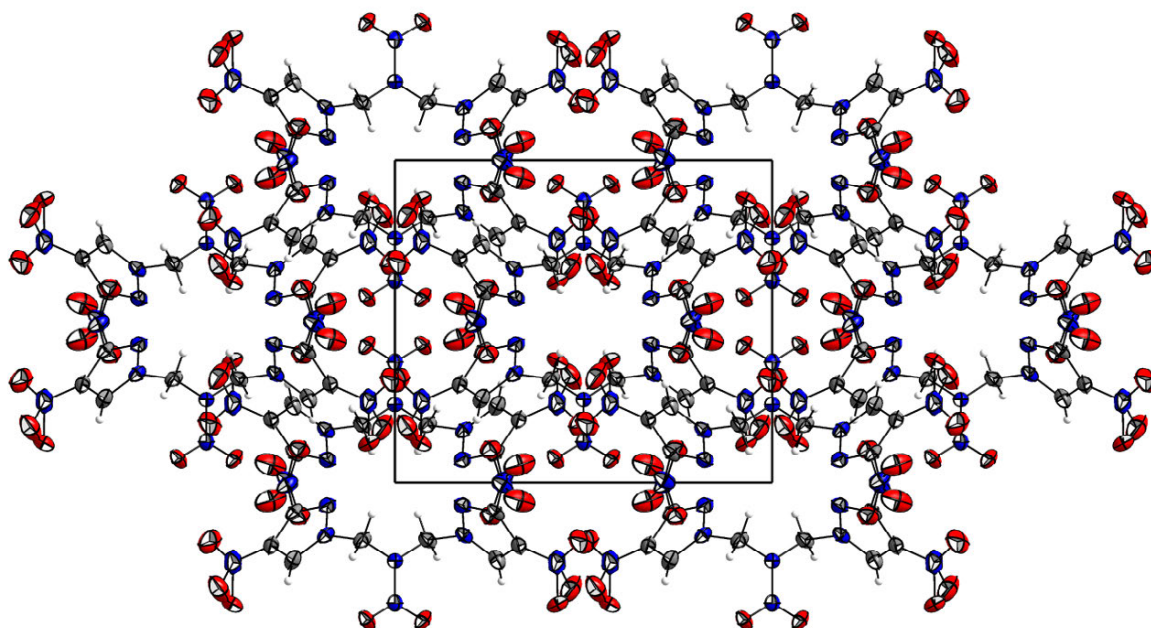
D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C1–H1a⋯O5b	0.927 Å	2.467 Å	3.344 Å	158.07°	–0.253 Å inter
C2–H2⋯O2	0.982 Å	2.537 Å	3.426 Å	150.45°	–0.183 Å inter
C1–H1b⋯O2	1.013 Å	2.590 Å	3.622 Å	153.02°	–0.130 Å inter
C1–H1b⋯O4	1.013 Å	2.622 Å	3.329 Å	126.89°	–0.098 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N5–O1	2.930 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C4–O1	2.807 Å
				C3–O1	3.119 Å
				C2–O3	3.018 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O1–O3	2.843 Å

**Tabelle 12:** Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur von **16b**

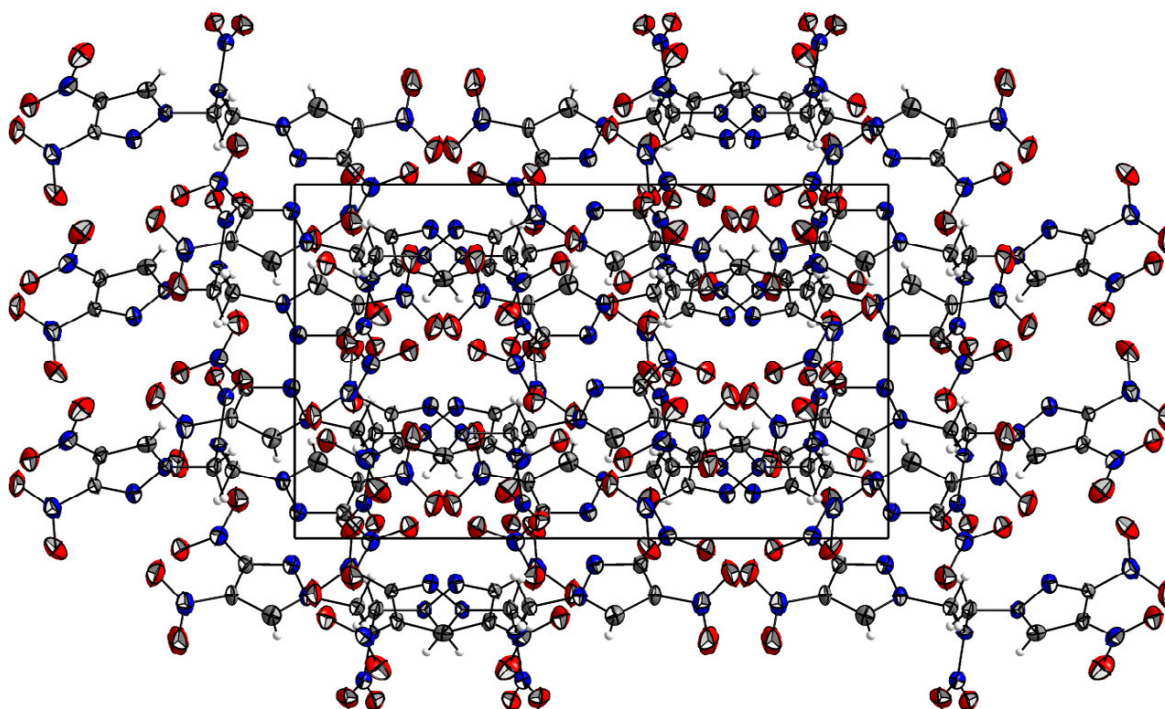
D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	∠DHA	Δd(ΣvdW Radien)
C2–H2a⋯O2	0.968 Å	2.385 Å	2.953 Å	116.97°	–0.335 Å inter
C1–H1a⋯O9	0.996 Å	2.496 Å	3.008 Å	111.51°	–0.224 Å inter
C2–H2b⋯O6	0.971 Å	2.516 Å	3.480 Å	171.89°	–0.204 Å inter
C1–H1b⋯N4	0.948 Å	2.591 Å	3.136 Å	116.88°	–0.159 Å intra
C3–H3⋯O9	0.929 Å	2.623 Å	3.412 Å	143.19°	–0.097 Å inter
C1–H1a⋯O4	0.996 Å	2.647 Å	3.195 Å	114.76°	–0.073 Å inter
C1–H1b⋯O6	0.948 Å	2.663 Å	3.524 Å	151.35°	–0.057 Å inter
C3–H3⋯O5	0.929 Å	2.690 Å	3.336 Å	127.37°	–0.030 Å inter
C4–H4⋯O3	0.922 Å	2.718 Å	3.566 Å	153.39°	–0.002 Å inter
Dipolare WW ΣvdW Radien(N–O) < 3.07 Å <sup>[18]</sup>				N2–O4	2.815 Å
				N10–O8	2.926 Å
				N3–O2	2.926 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(C–O) < 3.22 Å <sup>[18]</sup>				C5–O1	2.936 Å
C4–O10	2.991 Å	C6–O1	3.074 Å	C6–O10	3.110 Å
Dipolare WW ΣvdW Radien(O–O) < 3.04 Å <sup>[18]</sup>				O8–O9	2.904 Å
				O1–O10	2.915 Å

Die Anordnung von **16a** im Kristall ist durch die Ausbildung von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H $\cdots$ O, sowie dipolaren N–O- und C–O-Wechselwirkungen geprägt. Sämtliche identifizierte Wechselwirkungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Aufgrund der hohen Azidität müssen hierfür sowohl die Methylenprotonen, als auch die C–H-Funktion des 3,4-Dinitropyrazolyls berücksichtigt werden. Für **16a** weisen die Methylenprotonen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitrofunktionen des Pyrazols in 3-Position als auch in 4-Position auf. Desweiteren konnte eine Wasserstoffbrückenbindung der C–H-Funktion des Pyrazols mit der Nitrofunktion an C3-Position in Form der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen C2–H2 $\cdots$ O2 identifiziert werden. Für die Nitraminfunktion werden keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen gefunden. Stattdessen bilden die Sauerstoffatome starke dipolare Kontakte zu dem Strukturfragment N5C4C3 aus. Eine Konsequenz der aufgeführten attraktivem dipolaren Wechselwirkungen sind O–O-Interaktionen, wie sie für O1 und O3 in Folge der dipolare C2–O3 Wechselwirkung identifiziert werden konnten. Die fehlgeordnete O5-Position bedingt einen theoretischen Kontakt O5a–O5a, der mit 2.108 Å drastisch die Summe der VAN DER WAALS Radien unterschreitet. Da dies unmöglich ist, muss eine alternierende Besetzung von O5 mit O5a und O5b die vorhandene Fehlordnung umschreiben. Der Kontaktabstand von O5a zu O5b ist mit 3.071 Å in der Größenordnung der VAN DER WAALS Radien und bekräftigt die zuvor getroffene Aussage.

Für die orthorhombische Modifikation **16b** treten eine Vielzahl möglicher nichtklassischer Wasserstoffbrückenbindungen in Erscheinung, welche in Tabelle 12 zusammengefasst sind. Die Methylenprotonen bilden sowohl zu den Nitrogruppen der Pyrazolringe, als auch zur Nitraminfunktion nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen aus. Zusätzlich weisen die C–H-Funktionen der 3,4-Dinitropyrazole nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu beiden Nitrogruppen des 3,4-Dinitropyrazolyl-Substituenten auf. Desweiteren konnte die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung C1–H1b $\cdots$ N4 zwischen der Methylenbrücke und dem Aminstickstoff des Pyrazolringes identifiziert werden. Die Betrachtung der dipolaren Wechselwirkungen zeigt hochgradig gerichtete N–O-Interaktionen, sowohl für die Nitraminfunktion, als auch für die Nitrogruppe an C7, deren Orientierung den wohl signifikantesten Unterschied zwischen den beiden gefundenen Modifikationen darstellt. Darüberhinaus existieren diverse dipolare C–O-Wechselwirkungen der Pyrazol-Kohlenstoffatome C4, C5 und C6 mit den Sauerstoffatomen O1 und O10. Als Folge der aufgeführten attraktiven dipolaren C–O- und N–O-Wechselwirkungen treten, wie schon für ähnliche Systeme diskutiert, repulsive O–O-Interaktionen auf, welche Kontaktabstände aufweisen, die deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS Radien liegen.



**Abbildung 30:** Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**16a**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.



**Abbildung 31:** Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation von 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**16b**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

**Tabelle 13:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **11–14**

Verbindung	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	246.16	246.16	357.23	280.60
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.2316(5)	17.1342(16)	8.5617(9)	5.6441(6)
<i>b</i> [Å]	9.5937(5)	9.3680(8)	9.3986(9)	12.0820(12)
<i>c</i> [Å]	12.7855(7)	12.5388(12)	9.7876(10)	15.3446(15)
<i>α</i> [°]	93.595(4)	90	113.277(9)	90
<i>β</i> [°]	102.892(5)	107.400(10)	107.400(10)	98.068(10)
<i>γ</i> [°]	96.844(4)	90	92.266(8)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	973.06(9)	1920.5(3)	685.23(14)	1036.02(18)
<i>Z</i>	4	8	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.680	1.703	1.731	1.799
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.154	0.156	0.156	0.406
<i>F</i> (000)	504	1008	364	568
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.22–33.89	4.17–33.73	4.35–33.68	4.20–32.41
Index area	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 20$ $-11 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 9$ $-5 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 10$	$-6 \leq h \leq 6$ $-14 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	9892	8933	3310	9325
Unabhängige Reflexe	3818	3364	2404	1821
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	2795	1582	1574	1224
Parameter/ Beschränkungen	356/0	355/0	254/0	183/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0465/0.0313	0.1052/0.0373	0.0595/0.0333	0.0565/0.0316
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0791/0.0751	0.0560/0.0480	0.0662/0.0618	0.0711/0.0664
GooF	0.954	0.730	0.852	0.874
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.22 / -0.20	+0.17 / -0.18	+0.20 / -0.16	+0.26 / -0.19
Messkürzel/CCD	fx615/ –	gx036/ –	gx141/ –	gx173/ –

**Tabelle 14:** Details zur Röntgenstrukturbestimmung von **15**, **16a** und **16b**

Verbindung	<b>15</b>	<b>16a</b>	<b>16b</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	402.23	402.23	402.23
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2(1)/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	13.926(7)	12.2627(8)	10.1062(11)
<i>b</i> [Å]	9.855(5)	10.4713(6)	16.9135(14)
<i>c</i> [Å]	11.014(5)	11.5347(8)	17.4257(19)
<i>a</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	101.55(5)	91.453(6)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1481.0(13)	1480.65(16)	2978.6(5)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.804	1.804	1.794
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.167	0.167	0.166
<i>F</i> (000)	816	816	1632
$\lambda$ MoK $\alpha$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71069
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\theta$ min-max [°]	4.31–24.99	4.20–30.00	4.13–33.70
Index area	$-16 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 10$ $-8 \leq l \leq 13$	$-15 \leq h \leq 15$ $-12 \leq k \leq 12$ $-9 \leq l \leq 14$	$-6 \leq h \leq 12$ $-20 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	6726	3739	13324
Unabhängige Reflexe	2592	1442	2608
Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ )	645	765	1184
Parameter/ Beschränkungen	267/0	150/0	277/0
$R_1/R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.2204/0.0520	0.0846/0.0373	0.0996/0.0315
$wR_2/wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0645/0.0467	0.0731/0.0664	0.0366/0.0308
GooF	0.562	0.772	0.647
Restelektrondichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+0.28 / -0.33	+0.16 / -0.18	+0.18 / -0.18
Messkürzel/CCD	gx012/ –	gx109/ –	gx107/ –

## 2.3 Energetische Eigenschaften

### 2.3.1 Thermoanalytik und Sensitivität

Zur Untersuchung der thermischen Stabilitäten der dargestellten Nitramine wurden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie an einem *Linseis PT10 DSC* Gerät mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit und Reibeempfindlichkeit wurde nach STANAG 4489<sup>[20]</sup> bzw. STANAG 4487<sup>[21]</sup> an einem BAM-Fallhammer bzw. BAM-Reibeapparat verfahren. Die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung wurde an einem *ESD 2010EN* der Firma *OZM* durchgeführt. Die Klassifizierung der Substanzen entspricht den UN-Empfehlungen, welche wie folgt definiert sind: Schlagempfindlichkeit: insensitiv  $> 40 \text{ J}$ , wenig sensitiv  $\geq 35 \text{ J}$ , sensitiv  $\geq 4 \text{ J}$  und sehr sensitiv  $\leq 3 \text{ J}$ ; Reibeempfindlichkeit: insensitiv  $> 360 \text{ N}$ , wenig sensitiv  $= 360 \text{ N}$ , sensitiv  $< 360 \text{ N}$  und  $> 80 \text{ N}$ , sehr sensitiv  $\leq 80 \text{ N}$ , extrem sensitiv  $\leq 10 \text{ N}$ .

Die dargestellten offenkettigen Nitramine mit Dinitropyrazolyl-Substituenten zeigen mit  $210\text{--}264 \text{ }^\circ\text{C}$  hohe Thermostabilitäten, wobei **13** mit  $264 \text{ }^\circ\text{C}$  das Optimum der untersuchten Verbindungen darstellt. Die mit einer Methylfunktion terminierten Nitramine **11–14** könnten aufgrund der niedrigen Schmelztemperaturen von potentiell Interesse für Schmelz-Gieß-Anwendungen sein, während im Falle der Nitramine **15–19** die Schmelzprozesse lediglich  $30\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$  unterhalb der Zersetzungstemperatur zu beobachten sind und daher ungeeignet für die diskutierten Anwendungen sind.

Während die Nitramine mit 3,4-Dinitropyrazolyl-Substituenten bzgl. der Schlaginitiierung als insensitiv einzustufen sind, weisen die Nitramine mit 3,5-Dinitropyrazolyl-Substituenten eine höhere Empfindlichkeit auf, was sie entsprechend den UN-Kriterien als sensitiv einstuft. Bezüglich der Initiierung durch Reibung sind sämtliche untersuchten Nitramine als sensitiv zu bewerten. Die Stabilitäten der diskutierten Nitramine bzgl. thermischer Belastung bzw. bei mechanischer Beanspruchung sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

### 2.3.2 Detonationsparameter

Alle Berechnungen wurden mit dem *Gaussian G03W (revision B.03)* Programm Paket durchgeführt<sup>[22]</sup>, wobei die modifizierte CBS-4M-Methode nach PETERSSON<sup>[23]</sup> verwendet wurde. Die Enthalpien der Gasphasenspezies werden gemäß der Atomisierungsenergie Methode<sup>[24]</sup> nach Gleichung (1) berechnet:

$$\Delta_f H^0_{(\text{g}, \text{M})} = H_{(\text{M})} - \sum_{\text{atom}} H^0 + \sum_{\text{atom}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

Die Abschätzung der Sublimationswärme wird empirisch über das TROUTMAN-Gesetz durchgeführt<sup>[25]</sup>. Zur Berechnung der Detonationsparameter werden die molaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_m$  nach Gleichung (2) in die molare Standardbildungsenergien  $\Delta_f U_m$  umgerechnet

$$\Delta_f U_m = \Delta_f H_m - \Delta n RT \quad (2)$$

Diese werden als Input für das Programm Paket *EXPLO5 (version 5.04)* verwendet<sup>[26]</sup>, welches unter Verwendung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON (BKW) Zustandsgleichung für gasförmige Detonationsprodukte und der COWAN-FICKETT-Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff die Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CHAPMAN-JOUGUET-Punkt berechnet. Als Parametersatz für die BKW Zustandsgleichung wurde BKWG verwendet ( $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.096$ ,  $\kappa = 17.56$ ,  $\Theta = 4950$ ), wobei  $X_i$  der Molanteil und  $k_i$  das molare Covolumen des gasförmigen Produktes  $i$  sind (siehe Gleichung (3)).

$$pV / RT = 1 + \chi e^{\beta\chi} \quad \chi = (\kappa \sum X_i k_i) / [V(T + \Theta)]^{\alpha} \quad (3)$$

**Tabelle 15:** Berechnete Detonationsparameter der Nitramine **11–13**, sowie **15** und **16**

Verbindung	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>
Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	246.2	246.2	357.2	402.2	402.2
Schlagempfindlichkeit IS [J]	> 19	> 40	> 40	> 8	> 40
Reibempfindlichkeit FS [N]	> 288	n.b.	> 288	> 288	> 240
Elektrische Entladung ESD [J]	> 0.10	n.b.	> 0.20	> 0.10	> 0.10
Sauerstoffbilanz $\Omega$ [%]	-45.5	-45.5	-51.5	-35.8	-35.8
Zersetzungstemperatur $T_{zer}$ [°C]	210	234	264	228	229
Schmelztemperatur $T_{sm}$ [°C]	126	82	133	181	200
Dichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.680	1.703	1.731	1.804	1.804*
$\Delta_t H^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	452	553	928	739	844
$\Delta_t U^\circ$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	543	643	1011	819	924
Explosionswärme $Q_v$ [kJ kg <sup>-1</sup> ]	-5655	-5753	-5627	-5803	-5902
Explosionstemperatur $T_{ex}$ [K]	3999	4039	4012	4292	4344
Detonationsdruck $p$ [kbar]	270	281	276	312	315
Detonationsgeschwindigkeit $D$ [m s <sup>-1</sup> ]	7971	8076	8010	8257	8290
Gasvolumen $V$ [L kg <sup>-1</sup> ]	679	677	641	632	632
Spezifischer Impuls $I_{sp}$ (p = 60 bar) [s]	235	237	229	242	245

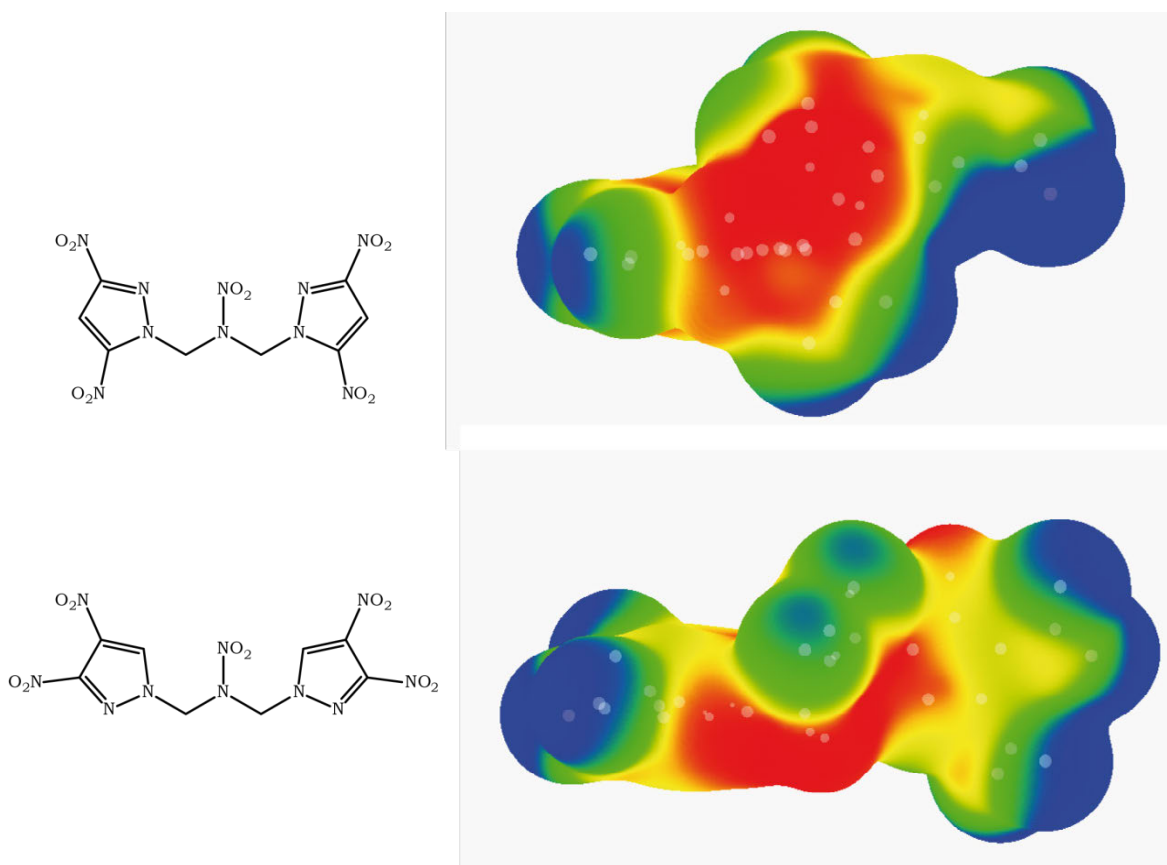
\* Kristalldichte aus orthorhombischer Modifikation **16b**



Die Detonationsgeschwindigkeiten der offenkettigen Nitramine werden mit  $7971\text{--}8290\text{ m s}^{-1}$  bei theoretisch maximaler Dichte berechnet. Da die 3,4-Dinitropyrazolyl-substituierten Nitramine höhere Materialdichten aufweisen und zugleich einen höheren endothermen Charakter besitzen, zeigen diese Derivate höhere Detonationsparameter. Die mit einer Methylfunktion terminierten offenkettigen Nitramine **11** und **12** zeigen signifikant niedrigere Kristalldichten verglichen mit den symmetrischen Nitraminen **15** und **16**, wodurch die Detonationsparameter letzterer Derivate höher berechnet werden.

### 2.3.2 Elektrostatisches Potential

Die Schlagempfindlichkeit einer energetischen Substanz ist nach MURRAY und POLITZER mit dem elektrostatischen Potential der Moleküloberfläche korreliert<sup>[27]</sup>. Aufgrund der experimentell bestimmten extrem unterschiedlichen Schlagempfindlichkeiten der Konstitutionsisomere **15** und **16** wurden für beide Moleküle die elektrostatischen Oberflächen berechnet. Hierzu wurde ausgehend von der Kristallstruktur die Struktur für die Gasphase mit Hilfe der B3PW91-Methode unter Verwendung des Basissatzes 6-311G(d,p) berechnet und anschließend das elektrostatische Potential auf der Moleküloberfläche definiert als  $0.001\text{ e bohr}^{-3}$  mit dem Programmpaket *HardSurf*<sup>[28]</sup> bestimmt. Dieses ist in Abbildung 32 dargestellt, wobei besonders elektronenreiche Regionen blau dargestellt sind und extrem elektronenarme Regionen rot hervorgehoben werden.



**Abbildung 32:** Elektrostatische Potentiale der Moleküloberflächen von **15** (oben) und **16** (unten).  $V_s(r)$  /  $\text{kcal mol}^{-1}$ :  $V_s(r) > 34$  (rot),  $34 < V_s(r) > 13$  (gelb),  $13 < V_s(r) > 8$  (grün),  $V_s(r) < 8$  (blau).

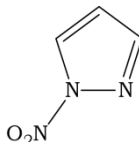
Während sich für insensitive organische Moleküle die elektropositiven Regionen auf einer großen Fläche mit kleiner Intensität verteilen, sind bei schlagsensitiven Molekülen die elektropositiven Regionen größer und stärker ausgeprägt. Im Falle von 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**15**) zeigt sich aufgrund der speziellen Konformation der 3,5-Dinitropyrazolyl-Substituenten eine extrem intensitätsstarke elektropositive Region, welche auf einer deutlich kleineren Oberfläche konzentriert ist. Dementsprechend bestätigen die quantenchemischen Rechnungen den experimentellen Befund, dass **15** mit einer Schlagempfindlichkeit von  $> 8$  J deutlich sensibler ist, als das Konstitutionsisomere **16** mit einer Schlagempfindlichkeit von  $> 40$  J.

### 3 Fazit

Ausgehend von 3,4-Dinitropyrazol, 3,5-Dinitropyrazol, sowie 3,4,5-Trinitropyrazol wurden durch Alkylierungsreaktionen offenkettige Nitramine dargestellt und deren Struktur über Röntgenbeugung an Einkristallen aufgeklärt. Neben zahlreichen nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen existieren diverse dipolare C–O-, sowie N–O-Wechselwirkungen, welche zur charakteristischen Verdrehung der Nitrogruppen aus der Pyrazolebene führen und so eine effiziente Packung bei maximaler Kristalldichte ermöglichen. Bezüglich ihrer energetischen Eigenschaften wurden die Thermostabilitäten durch DSC Experimente untersucht und die Empfindlichkeiten gegenüber äußerer Stimuli wie Schlag, Reibung, sowie elektrostatischer Initiierung bestimmt. Die dargestellten Nitramine zeigen hohe Thermostabilitäten, wobei **13** mit einer Zersetzungstemperatur von 264 °C das Optimum der untersuchten Verbindungen präsentiert. Die auf 1-Chloro-2-nitrazapropan basierenden Nitramine könnten zusätzlich, aufgrund ihrer verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperaturen, für Schmelz-Gieß-Prozesse anwendungsrelevant sein. Sämtliche Verbindungen zeigen sich sehr insensitive gegenüber Schlaginitiierung, wobei die vergleichsweise hohe Empfindlichkeit von 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**15**) mit  $> 8$  J durch Berechnung der elektrostatischen Oberfläche auf die Konformation der Dinitropyrazolyl-Substituenten zurückgeführt werden konnte. Die hohe Reaktivität der C3- bzw. C5-Position in 3,4-Dinitropyrazolyl- bzw. 3,4,5-Trinitropyrazolyl-substituierten Systemen bedingen diverse Substitutionsnebenprodukte, welche über säulenchromatographische Methoden abgetrennt und über zweidimensionale NMR-Spektren, sowie Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnten. Für 3,4-Dinitropyrazolyl-basierende Substanzen konnte gezeigt werden, dass bei Alkylierung an N2-Position am Pyrazolring in einer Folgereaktion, 3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl-substituierte Systeme gebildet werden. In Analogie hierzu lieferten die Alkylierungsreaktionen mit 3,4,5-Trinitropyrazolat aufgrund der hohen Elektrophilie der C5-Position 5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl-substituierte Nitramine. Die Leistungsparameter wurden für ausgewählte Systeme betrachtet und bzgl. der Detonationsgeschwindigkeit vergleichbar zu PETN gefunden, wobei **15** mit  $8257 \text{ m s}^{-1}$  und **16** mit  $8290 \text{ m s}^{-1}$  die besten Leistungsparameter zeigen.

## 4 Experimenteller Teil

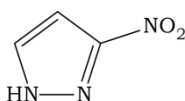
### 4.1 1-Nitropyrazol (1)



Zur Darstellung von 1-Nitropyrazol wird nach HUTTEL et al. verfahren<sup>[29]</sup>. Hierzu werden 20.0 g (294 mmol) 1-*H*-Pyrazol in 60 mL Eisessig gelöst und mit 14 mL (336 mmol) rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt, wobei die Reaktionstemperatur mittels Eiskühlung unterhalb 30 °C gehalten wird. Durch tropfenweise Zugabe von 40 mL (423 mmol) Acetanhydrid tritt unter Aufklaren der Reaktionslösung eine exotherme Reaktion auf, die mit Hilfe eines Eis-Kältebades unterhalb von 40 °C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung auf 100 g Eis gegeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit reichlich Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknen an Luft verbleiben 19.13 g (169 mmol, 57 %) 1-Nitropyrazol in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.61 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J* = 3.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz), 7.74 (s, 1H), 6.64 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J* = 3.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 141.0, 126.0, 109.3. **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -58 (NO<sub>2</sub>), -83 (br), -110 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3148 (w), 3120 (vs), 3048 (w), 3032 (w), 2986 (w), 2892 (w), 2870 (w), 1604 (vs), 1528 (m), 1478 (w), 1450 (vw), 1404 (m), 1370 (w), 1318 (s), 1284 (s), 1256 (s), 1226 (s), 1160 (s), 1060 (s), 1028 (s), 934 (s), 904 (m), 882 (w), 848 (w), 814 (m), 774 (vs), 738 (m), 668 (w), 658 (w), 628 (m). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3150 (49), 3122 (59), 3048 (2), 3034 (2), 1621 (24), 1530 (9), 1512 (2), 1480 (4), 1476 (4), 1407 (54), 1373 (61), 1320 (50), 1290 (59), 1264 (29), 1233 (24), 1200 (1), 1164 (31), 1063 (24), 1034 (9), 938 (70), 920 (5), 910 (9), 903 (7), 883 (2), 821 (9), 798 (1), 739 (3), 635 (1), 576 (13), 569 (13), 462 (36), 280 (8), 176 (14), 145 (29), 100 (91), 75 (100). **MS** (DCI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 114 (9) [M + H<sup>+</sup>], 113 (2) [M], 70 (3) [M + H<sup>+</sup> - NO<sub>2</sub>], 69 (5) [M - NO<sub>2</sub>]. **EA**: Berechnet: C 31.87 %, H 2.67 %, N 37.16 %; Gefunden: C 31.38 %, H 2.52 %, N 36.45 %. **DSC**: Schmelztemperatur *T*<sub>smp</sub> (*onset*) = 90 °C, Zersetzungstemperatur *T*<sub>zer</sub> (*onset*) = 181 °C.

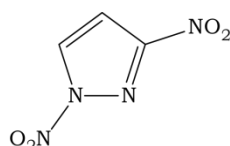
### 4.2 3(5)-Nitropyrazol (2)



Zur Isomerisierung von 1-Nitropyrazol (**1**) zu 3(5)-Nitropyrazol (**2**) wurde nach JANSSEN et al. verfahren<sup>[10]</sup>. Hierzu werden 19.0 g (168 mmol) 1-Nitropyrazol in 190 ml Benzonitril für 2.5 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 570 mL *n*-Hexan zur Reaktionsmischung gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen bei 65 °C verbleiben 17.5 g (155 mmol, 92 %) 3(5)-Nitropyrazol als farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 13.02 (br, 1H, NH), 8.06 (d, 0.15 H,  $^3J = 2.5$  Hz), 7.98 (d, 1H, CH,  $^3J = 2.5$  Hz), 6.97 (d, 1H, CH,  $^3J = 2.5$  Hz), 6.91 (d, 0.15 H,  $^3J = 2.5$  Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 157.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 131.9 (CH), 129.1 (CH), 101.9 (CH), 101.6 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -19 (NO<sub>2</sub>), -79 (br), -166 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3140 (vs), 3072 (s), 3022 (s), 2972 (s), 2926 (s), 2880 (s), 2834 (m), 2776 (m), 2692 (w), 2668 (w), 2630 (w), 1738 (m), 1702 (w), 1684 (w), 1672 (w), 1652 (w), 1636 (w), 1620 (w), 1554 (s), 1510 (s), 1482 (s), 1438 (m), 1422 (m), 1400 (w), 1378 (vs), 1350 (vs), 1248 (m), 1232 (m), 1208 (s), 1090 (m), 1046 (m), 988 (m), 926 (w), 904 (w), 862 (w), 820 (s), 782 (m), 752 (m), 692 (w), 670 (w), 664 (w), 642 (w), 614 (m). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3160 (6), 3145 (7), 1558 (13), 1519 (6), 1481 (9), 1439 (29), 1424 (67), 1398 (11), 1381 (71), 1356 (100), 1341 (8), 1246 (13), 1224 (8), 1211 (20), 1101 (15), 1060 (3), 1048 (5), 991 (19), 929 (13), 825 (13), 760 (2), 539 (5), 444 (7), 252 (7), 240 (9), 138 (39), 123 (33), 91 (67). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 114 (100) [M + H<sup>+</sup>], 69 (1) [M + H<sup>+</sup> - NO<sub>2</sub>], 68 (1) [M - NO<sub>2</sub>]. **EA**: Berechnet: C 31.87 %, H 2.67 %, N 37.16 %; Gefunden: C 31.19 %, H 2.57 %, N 36.53 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 168$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = >300$  °C.

### 4.3 1,3-Dinitropyrazol (**3**)

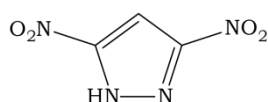


Die Synthese von 1,3-Dinitropyrazol wurde in Anlehnung an JANSSEN et al. durchgeführt<sup>[10]</sup>. Hierzu werden 17.5 g (155 mmol) **2** in 109 mL Eisessig gelöst und anschließend tropfenweise mit 22.0 g (350 mmol) rauchender Salpetersäure und 39.4 g (386 mmol) Acetanhydrid versetzt. Die Reaktionstemperatur wird mit Hilfe eines Eisbades unterhalb 30 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe sie auf 100 g Eis gegeben wird. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen an Luft erhält man 16.3 g (103 mmol, 66 %) 1,3-Dinitropyrazol (**3**) in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 8.90 (d, 1H, CH,  $^3J = 2.8$  Hz), 7.32 (d, 1H, CH,  $^3J = 3.0$  Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 153.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 129.1 (CH), 104.5 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -26 (CNO<sub>2</sub>), -64 (NNO<sub>2</sub>), -97 (br), -113 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3172 (m),

3156 (m), 3030 (vw), 2970 (vw), 2912 (vw), 1740 (w), 1718 (w), 1636 (s), 1548 (s), 1516 (m), 1472 (w), 1458 (w), 1436 (m), 1398 (m), 1364 (m), 1352 (m), 1322 (m), 1282 (vs), 1240 (vs), 1114 (s), 1040 (vs), 984 (m), 962 (m), 900 (w), 838 (vw), 810 (s), 782 (s), 754 (s), 736 (m), 666 (vw), 636 (vw), 616 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3174 (16), 3159 (8), 1638 (7), 1603 (1), 1595 (1), 1549 (12), 1521 (9), 1474 (6), 1438 (53), 1424 (13), 1401 (100), 1380 (13), 1356 (30), 1341 (8), 1325 (14), 1288 (24), 1238 (8), 1214 (2), 1116 (7), 1102 (2), 1045 (2), 985 (19), 964 (32), 932 (2), 823 (11), 788 (2), 758 (3), 739 (4), 569 (2), 525 (4), 486 (6), 443 (2), 356 (17), 296 (3), 249 (8). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 159 (3)  $[\text{M} + \text{H}^+]$ , 114 (25)  $[\text{M} - \text{NO}_2 + \text{H}^+]$ . **EA**: Berechnet: C 22.79 %, H 1.28 %, N 35.44 %; Gefunden: C 22.68 %, H 1.35 %, N 34.49 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}} (\text{onset}) = 68\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} (\text{onset}) = 184\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 3,5-Dinitropyrazol (4)

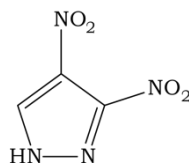


Die Isomerisierung von **3** zu 3,5-Dinitropyrazol (**4**) wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von JANSSEN et al. durchgeführt<sup>[10]</sup>. Hierzu werden 16.3 g (103 mmol) **3** in 325 mL Benzonitril für 2.5 Stunden bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mit 300 mL *n*-Hexan verdünnt und das Rohprodukt mit 1M-Natriumhydroxid-Lösung in die wässrige Phase extrahiert. Die bei der Isomerisierung miteinhergehende Denitrierung führt zu 10 % 3(5)-Nitropyrazol, welches mittels pH-abhängiger Extraktion entfernt wird. Hierzu wird auf pH 8 angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert, um 3-Nitropyrazol aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Anschließend wird auf pH 2 angesäuert und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Benzol und Lufttrocknung verbleiben 10.4 g (66 mmol, 66 %) **4**.

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.78 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 151.5 (br, CNO<sub>2</sub>), 99.4 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -28 (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), -138 (br), -176 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3206 (m), 3166 (m), 3148 (m), 3028 (m), 3016 (m), 2970 (m), 2952 (w), 2920 (w), 1740 (s), 1568 (m), 1560 (m), 1528 (s), 1476 (m), 1458 (m), 1446 (m), 1366 (vs), 1354 (vs), 1344 (vs), 1334 (vs), 1272 (w), 1230 (m), 1218 (m), 1204 (s), 1082 (m), 1012 (w), 984 (m), 846 (m), 830 (s), 814 (w), 760 (w), 744 (s), 688 (w), 630 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3168 (2), 3151 (2), 1600 (1), 1576 (4), 1551 (8), 1541 (8), 1532 (5), 1486 (3), 1447 (14), 1442 (14), 1431 (11), 1401 (100), 1358 (5), 1341 (6), 1273 (5), 1198 (5), 1006 (18), 990 (4), 985 (4), 815 (8), 762 (5), 577 (1), 518 (3), 352 (4), 285 (6), 280 (6), 166 (7), 150 (5), 106 (28), 94 (29), 74 (21). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 159 (68)  $[\text{M} + \text{H}^+]$ , 129 (12), 114 (25), 99 (5). **EA**: Berechnet: C 22.79 %, H 1.28 %, N 35.44 %; Gefunden: C 22.90 %, H 1.28 %, N 35.00 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}} (\text{onset}) = 157\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}} (\text{onset}) = 293\text{ }^\circ\text{C}$ .

**BAM-Schlagempfindlichkeit:** > 40 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:** > 216 N (500–1000  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.25 J (500–1000  $\mu\text{m}$ ).

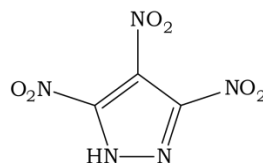
#### 4.5 3,4-Dinitropyrazol · 0.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (5)



Die Darstellung von 3,4-Dinitropyrazol wurde in Anlehnung an die Vorschriften von JANSSEN und MORGEN durchgeführt<sup>[10-11]</sup>. Hierzu werden 10.0 g (88 mmol) **2** in 20 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit 18.2 g (289 mmol) rauchender Salpetersäure versetzt, wobei die Reaktionstemperatur mit Hilfe einer Eis-Kältemischung zwischen 0–10 °C gehalten wird. Anschließend werden weitere 40 mL konzentrierte Schwefelsäure zur Reaktionsmischung gegeben und diese über Nacht gerührt, ehe diese für vier Stunden unter Reflux bei 100 °C gerührt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird die organische Phase mehrfach mit wässrigem Natriumchlorid behandelt, bis keine nennenswerte Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Durch Übersichten mit Benzol wird das gelbliche Öl zu einem farblosen Pulver. Das Produkt wird zur weiteren Aufreinigung solange mit Ultraschall behandelt bis 5.98 g (38 mmol, 43 %) **5** als farbloses Pulver verbleiben.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 13.68 (br, 1H, NH), 8.90(s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 148.9 (br, CNO<sub>2</sub>), 131.9 (CH), 126.9 (br, CNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: –26 (NO<sub>2</sub>), –27 (NO<sub>2</sub>), –146 (br), –184 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3296 (w), 3260 (w), 3134 (w), 3018 (w), 2970 (w), 2946 (w), 1740 (w), 1554 (w), 1520 (w), 1488 (w), 1478 (w), 1450 (w), 1370 (w), 1340 (w), 1276 (w), 1230 (w), 1218 (w), 1154 (w), 1094 (w), 1066 (w), 1036 (w), 936 (w), 886 (vw), 848 (w), 806 (w), 756 (w), 740 (w), 698 (w), 648 (vw), 632 (w), 624 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3322 (2), 3296 (3), 3263 (4), 3148 (10), 3138 (8), 3062 (4), 1563 (16), 1544 (28), 1535 (28), 1514 (45), 1480 (30), 1447 (29), 1428 (58), 1411 (42), 1383 (100), 1354 (51), 1339 (31), 1274 (6), 1182 (9), 1166 (58), 1141 (2), 1102 (5), 1069 (17), 990 (11), 931 (18), 887 (3), 851 (43), 810 (6), 757 (5), 650 (1), 612 (3), 577 (7), 507 (6), 485 (8), 455 (5), 417 (7), 388 (14), 280 (8), 210 (17), 184 (37), 103 (84). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 159 (26) [M + H<sup>+</sup>], 142 (3), 99 (4). **EA**: Berechnet: C 22.79 %, H 1.28 %, N 35.44 %; Gefunden: C 24.34 %, H 1.34 %, N 34.20 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 80 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 287 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit:** > 40 J (100–500  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit:** > 324 N (100–500  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.15 J (100–500  $\mu\text{m}$ ).

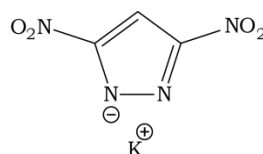
#### 4.6 3,4,5-Trinitropyrazol (6)



Zur Synthese von 3,4,5-Trinitropyrazol (**6**) wurde nach HERVE et al. verfahren<sup>[8]</sup>. Hierzu wurden 10.0 g (63.3 mmol) **4** in 82 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierzu unter Eiskühlung tropfenweise 67 mL rauchende Salpetersäure gegeben, wobei die Reaktionstemperatur unter 35 °C gehalten wird. Anschließend werden 75 mL Oleum (60 %-SO<sub>3</sub>) tropfenweise zur Reaktionsmischung gegeben, wodurch sich die Lösung auf 84 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden bei 100 °C unter Reflux gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf 1300 g Eis gegeben und mit Ethylacetat (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (1 x 250 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird im Hochvakuum getrocknet, wobei 11.56 g (56.9 mmol, 90 %) **6** als gelblicher Feststoff verbleiben.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 142.3 (br, CNO<sub>2</sub>), 121.7 (br, CNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -34 (NO<sub>2</sub>), -137 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3120 (w), 3028 (w), 2970 (w), 2924 (w), 2836 (w), 2698 (w), 1738 (vw), 1684 (m), 1592 (w), 1546 (vs), 1454 (m), 1422 (w), 1398 (w), 1360 (s), 1330 (s), 1300 (m), 1240 (w), 1208 (w), 1130 (w), 1092 (vw), 1010 (w), 984 (w), 832 (m), 800 (w), 760 (w), 744 (w), 672 (vw), 644 (vw), 622 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3106 (1), 2939 (1), 2864 (1), 2812 (1), 1599 (13), 1571 (14), 1563 (9), 1497 (4), 1456 (21), 1412 (100), 1375 (16), 1336 (7), 1291 (4), 1212 (2), 1192 (3), 1133 (5), 1030 (3), 850 (27), 801 (2), 750 (7), 672 (1), 632 (1), 560 (6), 512 (4), 386 (4), 331 (3), 295 (8), 207 (9), 199 (10), 164 (7), 99 (45). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 204 (1) [M + H], 159 (3), 117 (50), 99 (8). **EA**: Berechnet: C 17.74 %, H 0.50 %, N 34.49 %; Gefunden: C 33.69 %, H 0.54 %, N 33.69 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 178 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 250 °C.

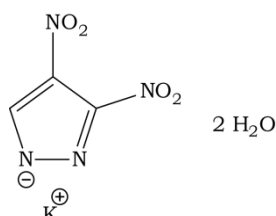
#### 4.7 Kalium-3,5-dinitropyrazolat (7)



Zur Darstellung von Kalium-3,5-dinitropyrazolat werden 0.367 g (2.32 mmol) **4** in 5 mL Ethanol gelöst und mit 0.232 g (2.32 mmol) Kaliumhydrogencarbonat versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und luftgetrocknet. Man erhält 0.256 g (1.31 mmol, 56 %) **7**.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 7.21 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 157.0 (br, CNO<sub>2</sub>), 97.6 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: -16 (NO<sub>2</sub>), -45 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3156 (w), 3016 (w), 2970 (m), 1740 (vs), 1538 (m), 1522 (m), 1472 (s), 1442 (s), 1376 (s), 1364 (vs), 1352 (vs), 1308 (s), 1270 (s), 1230 (s), 1218 (s), 1150 (m), 1064 (w), 1002 (m), 992 (m), 830 (s), 754 (s), 612 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3159 (4), 1539 (7), 1502 (4), 1480 (12), 1443 (11), 1423 (4), 1382 (82), 1363 (14), 1348 (11), 1323 (2), 1307 (10), 1273 (12), 1156 (100), 1105 (1), 1073 (1), 1007 (2), 995 (10), 824 (9), 768 (1), 676 (1), 523 (1), 361 (1), 293 (2). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 39 (26) [K<sup>+</sup>], (FAB-):  $m/z$  (%): 157 (100) [C<sub>3</sub>HN<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>]. **EA**: Berechnet: C 18.37 %, H 0.51 %, N 28.56 %; Gefunden: C 18.28 %, H 0.54 %, N 27.87 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 316 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 344 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 25 J (100–500 μm). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 216 N (100–500 μm), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.15 J (100–500 μm).

#### 4.8 Kalium-3,4-dinitropyrazolat · 2 H<sub>2</sub>O (**8**)

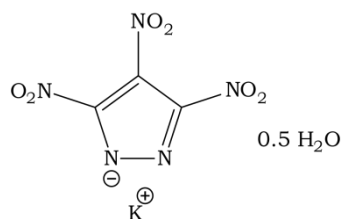


Zur Synthese von Kalium-3,4-dinitropyrazolat (**8**) werden 1.679 g (10.6 mmol) **5** in 5 mL Ethanol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1.063 g Kaliumhydrogencarbonat versetzt. Durch langsames Aufkonzentrieren der Lösung bei Raumtemperatur fallen 1.750 g (7.5 mmol, 71 %) **8** in Form gelblicher Kristalle an.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 7.93 (s, 1H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 151.2 (br, CNO<sub>2</sub>), 138.0 (CH), 125.9 (br, CNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: -16 (NO<sub>2</sub>), -19 (NO<sub>2</sub>), -55 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3532 (s), 3362 (m), 3246 (m), 3130 (m), 1618 (m), 1534 (m), 1506 (vs), 1428 (m), 1396 (m), 1376 (s), 1354 (m), 1344 (m), 1290 (s), 1230 (w), 1218 (w), 1164 (m), 1114 (w), 1048 (w), 940 (w), 880 (w), 846 (m), 808 (m), 752 (m), 682 (vw), 642 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3131 (24), 1535 (18), 1504 (22), 1491 (28), 1429 (41), 1398 (100), 1374 (25), 1356 (35), 1286 (53), 1164 (67), 1116 (9), 1052 (33), 941 (24), 880 (4), 849 (27), 812 (1), 755 (5), 682 (3), 645 (5), 598 (2), 506 (3), 425 (5), 392 (3), 269 (2). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 39 (39) [K<sup>+</sup>], (FAB-):  $m/z$  (%): 157 (100) [C<sub>3</sub>HN<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>]. **EA**: Berechnet: C 15.52 %, H 2.17 %, N 24.13 %; Gefunden: C 15.59 %, H 2.02 %, N 24.13 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}$  (onset) = 84 °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}$  (onset) = 118 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (100–500 μm). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 288 N (100–500 μm), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (100–500 μm).



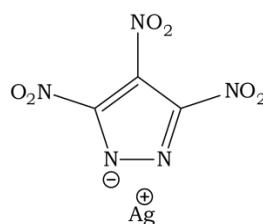
#### 4.9 Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat · 0.5 H<sub>2</sub>O (9 · 0.5 H<sub>2</sub>O)



Zur Darstellung von Kalium-3,4,5-trinitropyrazolat (**9**) werden 1.12 g (5.50 mmol) **6** in 3 mL Ethanol gelöst und mit 0.55 g (5.50 mmol) Kaliumhydrogencarbonat in möglichst wenig Wasser unter Rühren tropfenweise versetzt. Durch langsames Einengen der Lösung bei Raumtemperatur fallen 1.15 g (4.77 mmol, 87 %) **9** in Form gelblicher Kristalle an.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 147.5 (br, CNO<sub>2</sub>), 122.4 (br, CNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -22 (NO<sub>2</sub>), -57 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1550 (m), 1526 (m), 1506 (vs), 1450 (m), 1360 (s), 1348 (m), 1318 (m), 1306 (w), 1292 (w), 1228 (vw), 1218 (vw), 1152 (vw), 1128 (w), 1018 (vw), 846 (m), 808 (w), 766 (vw), 758 (vw), 680 (vw), 668 (vw). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1572 (11), 1562 (7), 1554 (6), 1530 (6), 1513 (7), 1451 (11), 1383 (100), 1317 (3), 1292 (17), 1288 (18), 1151 (55), 1129 (7), 1019 (2), 855 (18), 807 (1), 755 (3), 668 (1), 563 (1), 521 (1), 462 (1), 392 (1), 337 (2), 307 (3). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 39 (21) [K<sup>+</sup>], (FAB-):  $m/z$  (%): 202 (100) [C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>]. **EA**: Berechnet: C 14.40 %, H 0.40 %, N 27.99 %; Gefunden: C 14.48 %, H 0.44 %, N 27.34 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 193$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 236$  °C.

#### 4.10 Silber-3,4,5-trinitropyrazolat (**10**)

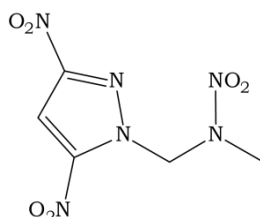


500 mg (2.00 mmol) **9** werden in 5 mL Ethanol gelöst und mit 340 mg (2.00 mmol) Silbernitrat in 5 mL Wasser unter Lichtausschluss tropfenweise versetzt, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und an Luft unter Lichtausschluss getrocknet. Man erhält 476 mg (1.54 mmol, 76 %) **10**, welches unter Lichtausschluss verwahrt, genügend Stabilität zeigt.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 146.9 (br, CNO<sub>2</sub>), 122.2 (br, CNO<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -28 (NO<sub>2</sub>), -105 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1522 (vs), 1467 (m), 1368 (m), 1330 (m), 1194 (vw), 1135 (vw), 1043 (vw), 852 (m), 804 (vw), 767 (vw), 750 (vw), 680 (vw), 668 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 1709 (3), 1576 (9), 1534 (12), 1468 (23), 1391 (100), 1332 (14), 1316 (14),

1193 (19), 1137 (8), 1042 (3), 853 (34), 805 (5), 768 (4), 751 (7), 658 (4), 583 (7), 533 (3), 460 (4), 394 (5), 334 (7), 321 (7), 280 (6), 203 (11), 92 (39). **MS** (FAB+):  $m/z$  (%): 107 (10) [ $\text{Ag}^+$ ], (FAB-):  $m/z$  (%): 202 (97) [ $\text{C}_3\text{N}_5\text{O}_6^-$ ]. **EA**: Berechnet: C 11.63 %, N 22.60 %; Gefunden: C 12.06 %, N 22.65 %. **DSC**: Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 246^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 4 \text{ J}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 80 \text{ N}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.03 \text{ J}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ).

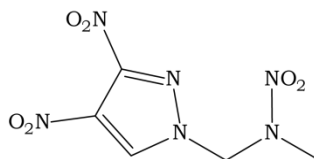
#### 4.11 1-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (11)



Zu 124 mg (1.00 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan, gelöst in 5 mL Aceton, werden 195 mg (1.00 mmol) **7**, sowie 192 mg (0.99 mmol) Natriumbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe vom anorganischen Niederschlag abfiltriert wird. Dieser wird mit 10 mL Aceton gewaschen und anschließend am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wird in Ethanol aufgenommen und mit Ultraschall behandelt. Der hieraus resultierende farblose Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet, wobei 139 mg (0.57 mmol, 57 %) **11** erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.91 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 6.72 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 154.1 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 147.7 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 103.5 ( $\text{CH}$ ), 67.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.9 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -25 ( $\text{CNO}_2$ ), -30 ( $\text{NNO}_2$ ), -178 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3174 (w), 3152 (w), 3066 (w), 3020 (w), 2954 (w), 2868 (w), 1564 (w), 1536 (m), 1514 (m), 1462 (w), 1430 (w), 1384 (w), 1344 (m), 1288 (m), 1240 (w), 1186 (w), 1110 (w), 1090 (w), 1050 (w), 1022 (w), 1000 (w), 972 (w), 852 (w), 834 (w), 764 (w), 742 (w), 684 (w), 658 (w), 636 (w), 624 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3175 (4), 3152 (4), 3069 (4), 3055 (4), 3021 (14), 3010 (10), 2954 (8), 2927 (3), 1567 (7), 1555 (8), 1542 (5), 1532 (5), 1516 (10), 1487 (6), 1467 (16), 1433 (29), 1409 (100), 1386 (30), 1355 (13), 1335 (7), 1320 (6), 1307 (6), 1286 (10), 1243 (10), 1186 (3), 1116 (3), 1052 (1), 1026 (1), 1003 (11), 977 (2), 971 (1), 875 (10), 863 (12), 818 (9), 760 (4), 747 (3), 739 (2), 685 (2), 641 (1), 608 (5), 574 (1), 531 (1), 496 (2), 485 (1), 434 (3), 402 (2), 384 (2), 352 (4), 343 (4), 298 (8), 272 (3). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 247 (4) [ $\text{M} + \text{H}^+$ ], 200 (2) [ $\text{M} - \text{NO}_2$ ], 171 (2). **EA**: Berechnet: C 24.40 %, H 2.46 %, N 34.14 %; Gefunden: C 24.82 %, H 2.41 %, N 33.75 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 126^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 210^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 19 \text{ J}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 288 \text{ N}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10 \text{ J}$  ( $< 100 \mu\text{m}$ ).

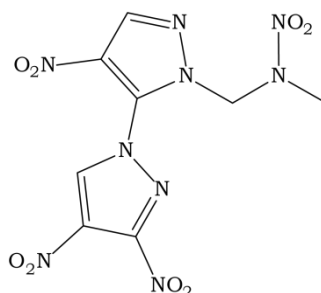
#### 4.12 1-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (12)



Eine Suspension aus 1.00 g (4.31 mmol) **8** und 0.44 g (4.31 mmol) Natriumbromid in Acetonitril wird mit 0.54 g (4.31 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropan, gelöst in Acetonitril, zur Reaktion gebracht. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird vom gebildeten anorganischen Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und über Kieselgel säulenchromatographisch mittels Ethylacetat/*i*-Hexan (70:30) aufgereinigt. Aufgrund der Zersetzung auf der Säule konnten lediglich 36 mg (0.15 mmol, 3 %) **12** als farbloser Feststoff gewonnen werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.03 (s, 1H, CH), 6.33 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 148.4 (br, CNO<sub>2</sub>), 134.0 (CH), 126.9 (br, CNO<sub>2</sub>), 66.9 (CH<sub>2</sub>), 38.8 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([*D*<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -28 (NO<sub>2</sub>), -31 (NO<sub>2</sub>), -176 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3147 (w), 3122 (m), 3053 (w), 3008 (vw), 2959 (vw), 1544 (s), 1523 (vs), 1465 (m), 1448 (m), 1425 (w), 1388 (w), 1364 (m), 1324 (m), 1292 (m), 1275 (s), 1253 (m), 1186 (w), 1136 (m), 1119 (m), 1075 (m), 1017 (m), 1003 (m), 959 (w), 878 (w), 861 (m), 808 (m), 763 (w), 748 (m), 679 (w), 665 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3148 (9), 3132 (14), 3123 (20), 3056 (20), 3007 (42), 2957 (29), 2928 (9), 2887 (8), 1609 (6), 1567 (29), 1559 (31), 1543 (36), 1523 (86), 1465 (82), 1417 (96), 1389 (26), 1363 (75), 1353 (100), 1322 (65), 1280 (30), 1258 (14), 1160 (12), 1140 (10), 1119 (13), 1004 (61), 960 (18), 863 (90), 855 (76), 810 (12), 762 (19), 753 (14), 743 (16), 681 (6), 666 (8), 609 (29), 593 (11), 498 (16), 492 (17), 452 (13), 436 (12), 424 (12), 395 (23), 382 (21), 329 (20), 309 (15), 275 (9), 204 (45). **MS** (DCI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 247 (73) [M + H<sup>+</sup>], 230 (22), 200 (26) [M - NO<sub>2</sub>], 173 (43), 156 (9). **EA**: Berechnet: C 24.40 %, H 2.46 %, N 34.14 %; Gefunden: C 22.72 %, H 2.15 %, N 31.07 %. **DSC**: Schmelztemperatur *T*<sub>Smp</sub> (onset) = 82 °C, Zersetzungstemperatur *T*<sub>zer</sub> (onset) = 234 °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (< 100  $\mu$ m). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30)): 0.72.

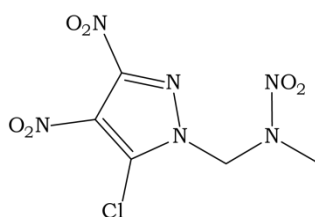
#### 4.13 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (13)



1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropen (**13**) konnte als Nebenprodukt bei der Darstellung von **12**, mittels Säulenchromatographie über Kieselgel abgetrennt werden. Hierdurch konnten 103 mg (0.29 mmol, 14 %) 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropen (**13**) in Form eines rosafarbenen Feststoffs isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.50 (s, 1H, CH), 8.56 (s, 1H, CH), 6.33 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 150.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 138.2 (CH), 137.0 (CH), 132.0 (C<sub>q</sub>), 129.7 (br, CNO<sub>2</sub>), 128.2 (br, CNO<sub>2</sub>), 63.9 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: -20 (NO<sub>2</sub>), -25 (NO<sub>2</sub>), -26 (NO<sub>2</sub>), -170 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3144 (w), 3053 (w), 3008 (w), 1599 (m), 1568 (m), 1528 (m), 1512 (m), 1501 (m), 1466 (m), 1451 (w), 1438 (w), 1416 (w), 1402 (m), 1365 (m), 1337 (m), 1315 (m), 1292 (m), 1248 (m), 1226 (w), 1185 (w), 1121 (w), 1041 (w), 1027 (w), 1012 (w), 945 (w), 877 (w), 869 (w), 856 (w), 826 (m), 807 (m), 762 (m), 747 (w), 697 (w), 664 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3143 (23), 3054 (9), 3035 (4), 3008 (22), 2951 (9), 2892 (3), 2855 (2), 2836 (2), 1599 (83), 1572 (13), 1552 (37), 1535 (39), 1518 (29), 1500 (52), 1478 (14), 1464 (19), 1454 (22), 1433 (34), 1415 (57), 1403 (100), 1380 (16), 1364 (45), 1338 (62), 1315 (25), 1291 (10), 1252 (16), 1227 (12), 1194 (15), 1126 (5), 1118 (9), 1043 (13), 1030 (2), 1013 (5), 952 (24), 942 (34), 877 (1), 869 (4), 858 (41), 827 (4), 807 (3), 764 (19), 755 (7), 748 (5), 713 (1), 700 (4), 662 (5), 638 (4), 631 (3), 617 (5), 606 (7), 579 (6), 516 (1), 476 (3), 461 (4), 450 (3), 442 (3), 383 (3), 370 (4), 353 (5), 313 (5), 294 (10), 278 (11), 241 (3), 222 (1). **MS** (DCI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 358 (4) [M + H<sup>+</sup>], 351 (12). **EA**: Berechnet: C 26.90 %, H 1.98 %, N 38.83 %; Gefunden: C 26.84 %, H 1.87 %, N 34.48 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 133$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 264$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 288 N (< 100  $\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.20 J (< 100  $\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30)): 0.83.

#### 4.14 1-(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropen (**14**)

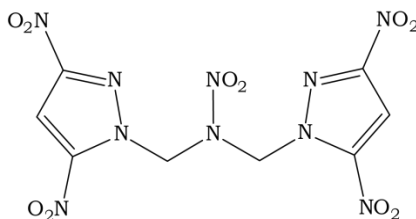


575 mg (2.30 mmol) **9** · 0.5 H<sub>2</sub>O werden in Acetonitril auf 80 °C erhitzt und anschließend mit 286 mg (2.30 mmol) 1-Chloro-2-nitrazapropen, welches in 5 mL Acetonitril gelöst ist, versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 Tage unter Reflux gerührt, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Trocknen im Hochvakuum verbleibt das Rohprodukt in Form eines rotbraunen Öls. Dieses wird mit heißem Dichlormethan behandelt und von den unlöslichen Komponenten abgetrennt. Die organische Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Das resultierende Öl

wird mit Methanol überschichtet und mit Ultraschall behandelt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und luftgetrocknet, wobei 116 mg (0.41 mmol, 18 %) **14** erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 6.42 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 148.4 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 130.0 ( $\text{CCl}$ ), 123.9 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 64.4 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_3$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -28 ( $\text{NO}_2$ ), -31 ( $\text{NO}_2$ ), -176 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3055 (vw), 2998 (vw), 2965 (vw), 1562 (m), 1533 (vs), 1498 (s), 1461 (m), 1452 (m), 1444 (m), 1426 (m), 1406 (m), 1384 (w), 1359 (m), 1339 (s), 1334 (m), 1292 (m), 1266 (s), 1235 (s), 1168 (w), 1128 (w), 1044 (w), 1027 (m), 961 (w), 888 (w), 852 (w), 814 (m), 774 (w), 762 (m), 752 (m), 710 (w), 681 (w). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3056 (14), 3023 (7), 2998 (30), 2967 (20), 2892 (6), 2867 (4), 2857 (4), 1567 (21), 1544 (14), 1522 (14), 1501 (59), 1476 (18), 1461 (26), 1445 (100), 1430 (29), 1397 (22), 1366 (51), 1339 (83), 1293 (6), 1258 (24), 1170 (5), 1129 (15), 1044 (14), 1033 (8), 959 (7), 888 (7), 853 (40), 815 (9), 774 (20), 755 (11), 711 (2), 682 (2), 639 (4), 610 (11), 539 (7), 523 (4), 448 (11), 423 (5), 387 (9), 369 (15), 344 (18), 311 (12), 271 (7), 223 (9), 199 (12), 171 (19), 126 (41), 105 (89), 82 (80). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 281 (38)  $[\text{M} + \text{H}^+]$ , 234 (3)  $[\text{M} - \text{HNO}_2]$ , 147 (6). **EA**: Berechnet: C 21.40 %, H 1.80 %, N 29.95 %, Cl 12.64 %; Gefunden: C 21.71 %, H 1.78 %, N 29.78 %, Cl 12.77 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 82\text{ }^\circ\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 214\text{ }^\circ\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 288\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### 4.15 1,3-Bis-(3,5-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (15)

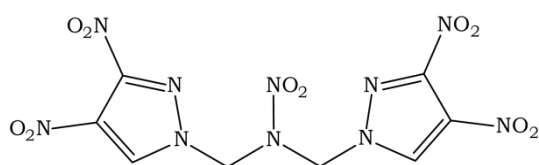


Zu einer Lösung von 97 mg (0.61 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan in 5 mL Aceton werden 239 mg (1.22 mmol) **7**, sowie 126 mg (1.22 mmol) Natriumbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe vom ausgefallenen anorganischen Feststoff abfiltriert wird. Der Filterkuchen wird mit Aceton gewaschen und die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird das klebrige Rohprodukt in Ethanol aufgenommen und mit Ultraschall behandelt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet, wobei 190 mg (0.47 mmol, 77 %) **15** in Form eines farblosen Feststoffes verbleiben.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 7.94 (s, 2H,  $\text{CH}$ ), 7.02 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 153.3 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 146.8 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 102.9 ( $\text{CH}$ ), 65.7 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -26 ( $\text{CNO}_2$ ), -32 ( $\text{CNO}_2$ ), -38 ( $\text{NNO}_2$ ), -189 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3166 (w), 3144 (w), 3074 (vw), 3044 (vw), 3022 (vw), 1566 (vs), 1518 (s), 1468 (m), 1446 (w), 1434 (vw),

1416 (w), 1390 (w), 1366 (m), 1352 (m), 1340 (s), 1314 (w), 1282 (m), 1268 (s), 1240 (m), 1200 (w), 1144 (w), 1100 (w), 1092 (w), 1048 (vw), 1028 (vw), 1004 (m), 962 (w), 944 (vw), 884 (vw), 856 (m), 842 (m), 818 (w), 768 (w), 740 (m), 674 (w), 666 (w), 628 (w), 612 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3166 (2), 3146 (3), 3073 (3), 3044 (3), 3023 (6), 3000 (5), 1575 (5), 1555 (5), 1530 (7), 1517 (6), 1468 (22), 1453 (10), 1434 (19), 1409 (100), 1391 (31), 1366 (10), 1353 (13), 1318 (8), 1285 (7), 1268 (4), 1241 (6), 1202 (2), 1146 (1), 1112 (3), 1006 (11), 961 (1), 886 (9), 846 (5), 817 (7), 759 (5), 751 (4), 668 (2), 630 (1), 606 (2), 510 (2), 487 (2), 448 (2), 404 (3), 360 (5), 342 (9), 300 (5), 267 (3), 209 (7), 169 (7), 140 (14). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 386 (1), 356 (3), 245 (89). **EA**: Berechnet: C 23.89 %, H 1.50 %, N 34.83 %; Gefunden: C 24.12 %, H 1.70 %, N 34.83 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 228\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 8\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 288\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### 4.16 1,3-Bis-(3,4-Dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (16)

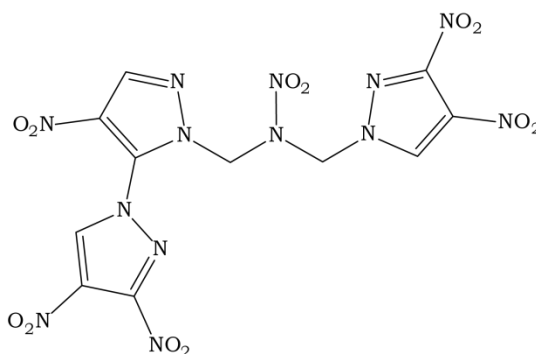


Zu einer Suspension von 751 mg (3.18 mmol) **8** und 327 mg (3.18 mmol) Natriumbromid in 5 mL Acetonitril, werden 252 mg (1.59 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 Tage unter Reflux-Bedingungen gerührt, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Der ausgefallene anorganische Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30). Hierdurch erhält man 109 mg (0.27 mmol, 17 %) **16** in Form eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 9.17 (s, 2H,  $\text{CH}$ ), 6.65 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : 148.3 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 134.2 ( $\text{CH}$ ), 127.1 (br,  $\text{CNO}_2$ ), 65.8 ( $\text{CH}_2$ ).  **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Aceton)  $\delta/\text{ppm}$ : -28 ( $\text{CNO}_2$ ), -38 ( $\text{NNO}_2$ ), -176 (br). **IR**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3136 (w), 3127 (w), 3048 (w), 2998 (vw), 2979 (vw), 2965 (vw), 1586 (m), 1541 (s), 1517 (vs), 1462 (m), 1438 (w), 1425 (w), 1409 (w), 1363 (m), 1344 (m), 1309 (m), 1297 (s), 1257 (m), 1189 (w), 1139 (m), 1118 (m), 1096 (m), 1009 (w), 964 (m), 952 (m), 860 (m), 827 (vw), 807 (m), 776 (w), 759 (w), 743 (m), 720 (vw), 700 (vw), 680 (w), 665 (w), 660 (vw). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3138 (18), 3127 (16), 3049 (17), 2999 (46), 2925 (6), 2872 (4), 1585 (10), 1563 (40), 1556 (37), 1543 (38), 1521 (68), 1463 (96), 1439 (58), 1427 (92), 1404 (73), 1364 (71), 1353 (100), 1322 (90), 1299 (22), 1285 (17), 1258 (25), 1190 (10), 1149 (8), 1119 (13), 1097 (6), 1010 (62), 966 (6), 954 (5), 879 (77), 866 (59), 778 (7), 758 (15), 753 (15), 745 (16), 682 (8), 660 (8), 615 (11),

594 (5), 503 (7), 487 (20), 458 (13), 436 (13), 417 (15), 403 (11), 392 (11), 364 (8), 325 (20), 291 (32), 255 (15), 199 (44), 166 (26), 145 (61). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 403 (9) (M + H), 356 (2) (M – NO<sub>2</sub>), 229 (9). **EA**: Berechnet: C 23.89 %, H 1.50 %, N 34.83 %; Gefunden: C 24.17 %, H 1.95 %, N 32.66 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 200$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 229$  °C. **BAM-Schlagempfindlichkeit**: > 40 J (< 100 µm). **BAM-Reibeempfindlichkeit**: > 240 N (< 100 µm), **ESD-Empfindlichkeit** > 0.10 J (< 100 µm). **R<sub>r</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30)): 0.57.

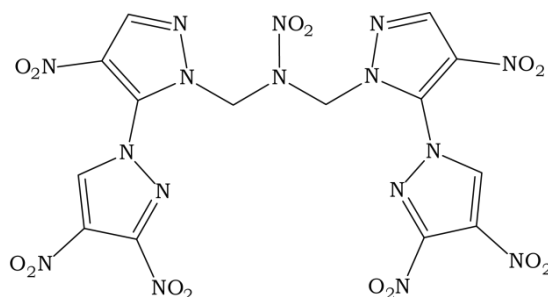
#### 4.17 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-3-(3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (17)



Mittels Säulenchromatographie über Kieselgel konnten 54 mg (0.10 mmol, 17 %) 1-(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-3-(3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (**17**) als Nebenprodukt bei der Darstellung von **16** isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 9.52 (s, 1H, CH), 9.12 (s, 1H, CH), 8.56 (s, 1H, CH), 6.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: 150.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 148.2 (br, CNO<sub>2</sub>), 138.2 (CH), 137.3 (CH), 134.3 (CH), 132.1 (C<sub>q</sub>), 129.9 (br, CNO<sub>2</sub>), 128.8 (br, CNO<sub>2</sub>), 127.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 62.8 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton)  $\delta$ /ppm: –28 (CNO<sub>2</sub>), –30 (CNO<sub>2</sub>), –38 (NNO<sub>2</sub>), –182 (br). **IR**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3160 (w), 3135 (w), 3078 (vw), 3000 (vw), 1603 (m), 1558 (s), 1523 (vs), 1470 (w), 1434 (w), 1404 (w), 1367 (m), 1341 (m), 1311 (m), 1294 (m), 1277 (m), 1250 (w), 1232 (w), 1199 (w), 1184 (w), 1161 (w), 1120 (w), 1097 (w), 1039 (vw), 1012 (w), 958 (w), 945 (w), 932 (vw), 879 (vw), 860 (w), 852 (w), 825 (w), 807 (m), 775 (w), 762 (w), 748 (w), 699 (vw), 680 (vw), 665 (w). **RAMAN**  $\nu$ /cm<sup>–1</sup>: 3163 (7), 3136 (10), 3077 (4), 3029 (7), 2999 (23), 2938 (7), 2872 (5), 1602 (66), 1551 (34), 1527 (63), 1508 (45), 1468 (36), 1457 (39), 1435 (53), 1404 (100), 1367 (52), 1341 (65), 1320 (23), 1295 (17), 1279 (8), 1251 (11), 1232 (13), 1198 (4), 1184 (12), 1163 (4), 1139 (2), 1121 (6), 1097 (6), 1039 (8), 1007 (14), 939 (34), 878 (24), 865 (20), 825 (5), 808 (4), 764 (14), 743 (7), 701 (2), 660 (2), 638 (7), 625 (2), 606 (4), 577 (2), 499 (4), 474 (8), 443 (4), 426 (4), 418 (3), 381 (5), 351 (3), 316 (11), 270 (8), 237 (3), 204 (1). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 270 (3), 245 (1), 159 (14). **EA**: Berechnet: C 25.74 %, H 1.37 %, N 35.48 %; Gefunden: C 26.75 %, H 1.63 %, N 35.48 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 190$  °C, Zersetzungstemperatur  $T_{\text{Zer}}(\text{onset}) = 237$  °C. **R<sub>r</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30)): 0.74.

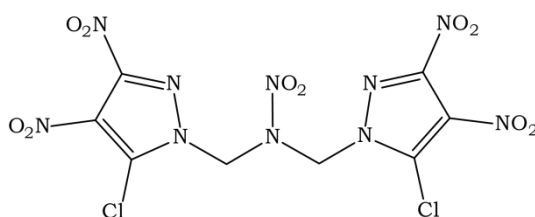
#### 4.18 1,3-Bis(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (18)



Mittels Säulenchromatographie über Kieselgel konnten 7 mg (0.01 mmol, 0.4 %) 1,3-Bis(3,4,4'-Trinitro-1,3'-bipyrazol-2'-yl)-2-nitrazapropan (**18**) als Nebenprodukt bei der Darstellung von **16** isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 9.56 (s, 2H, CH), 8.54 (s, 2H, CH), 6.60 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 150.2 (br, CNO<sub>2</sub>), 138.2 (CH), 137.3 (CH), 132.1 (CH), 129.7 (br, CNO<sub>2</sub>), 128.7 (br, CNO<sub>2</sub>), 62.6 (CH). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: -30 (CNO<sub>2</sub>), -39 (NNO<sub>2</sub>), -270 (br). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/ *i*-Hexan (70:30)): 0.86.

#### 4.19 1,3-Bis(5-Chloro-3,4-dinitropyrazol-1-yl)-2-nitrazapropan (19)



633 mg (2.51 mmol) **9 · 0.5 H<sub>2</sub>O** werden in 5 mL Acetonitril gelöst und refluxiert. Anschließend wird eine Lösung von 201 mg (1.26 mmol) 1,3-Dichloro-2-nitrazapropan in 5 mL Acetonitril tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 Tage unter Refluxbedingungen gerührt, ehe man auf Raumtemperatur abkühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Trocknen im Hochvakuum verbleibt ein gelbliches Öl, welches mit Diethylether ausgerührt wird. Hierdurch werden 400 mg eines orangen Feststoffes gewonnen. Dieser wird mit heißem Dichlormethan behandelt und von den unlöslichen Komponenten abgetrennt. Durch langsames Einengen bei Raumtemperatur fallen 173 mg (0.37 mmol, 29 %) **19** in Form eines farblosen feinkristallinen Pulvers an.

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 6.72 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: 148.4 (br, CNO<sub>2</sub>), 131.2 (CCl), 124.1 (br, CNO<sub>2</sub>), 63.0 (CH<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Aceton) δ/ppm: -30 (CNO<sub>2</sub>), -32 (CNO<sub>2</sub>), -40 (NNO<sub>2</sub>), -180. **IR**  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3051 (vw), 3037 (vw), 3005 (vw), 1582 (m), 1560 (s), 1543 (vs), 1514 (s), 1470 (w), 1444 (w), 1431 (m), 1409 (w), 1359 (m), 1336 (m), 1316 (w), 1295 (m), 1281 (m), 1266 (m), 1244 (m), 1201 (w), 1157 (w),



1140 (vw), 1112 (w), 1049 (w), 966 (vw), 950 (w), 890 (w), 873 (w), 816 (m), 780 (w), 762 (w), 708 (vw), 878 (24), 865 (20), 825 (5), 808 (4), 764 (14), 743 (7), 701 (2), 660 (2), 638 (7), 625 (2), 606 (4), 577 (2), 499 (4), 474 (8), 443 (4), 426 (4), 418 (3), 381 (5), 351 (3), 316 (11), 270 (8), 237 (3), 204 (1). **RAMAN**  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3052 (11), 3037 (13), 3005 (25), 2989 (28), 1584 (7), 1562 (20), 1548 (20), 1515 (38), 1471 (38), 1436 (100), 1412 (38), 1359 (53), 1337 (85), 1296 (12), 1280 (18), 1271 (15), 1247 (6), 1202 (7), 1154 (7), 1141 (7), 1115 (4), 1055 (13), 964 (2), 950 (3), 890 (21), 877 (14), 817 (19), 781 (31), 764 (15), 704 (3), 681 (2), 663 (1), 633 (4), 615 (4), 546 (9), 521 (5), 497 (7), 420 (11), 361 (29), 316 (5), 286 (5), 277 (4), 221 (8). **MS** (DCI+):  $m/z$  (%): 471 (23) [M + H], 279 (92). **EA**: Berechnet: C 20.40 %, H 0.86 %, N 29.73 %, Cl 15.05 %; Gefunden: C 20.87 %, H 0.83 %, N 29.17 %, Cl 15.27 %. **DSC**: Schmelztemperatur  $T_{\text{Smp}}(\text{onset}) = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zer}}(\text{onset}) = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **BAM-Schlagempfindlichkeit**:  $> 40\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **BAM-Reibeempfindlichkeit**:  $> 240\text{ N}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ), **ESD-Empfindlichkeit**  $> 0.10\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ). **R<sub>f</sub>-Wert** (Kieselgel, Ethylacetat/*i*-Hexan (70:30)): 0.54.

## Literatur

- [1] G. Herve, *synthesis and sensitivity of dinitropyrazole derivatives as candidate explosives*, 2007-55679, 2917409, **2008**.
- [2] a) N. Fischer, T. M. Klapoetke and J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 271-281; b) T. M. Klapoetke, C. M. Sabate and J. Stierstorfer, *New J. Chem.* **2009**, 33, 136-147.
- [3] G. Jacob, *Center for Energetic Concepts Development*, (University of Maryland Campus) **2011**.
- [4] N. Latypov, G. Jacob, P. Goede, G. Herve and S. Ek, *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin., 12th* **2009**, 494-500.
- [5] A. A. Zaitsev, I. L. Dalinger and S. A. Shevelev, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 589-627.
- [6] R. D. Schmidt, G. S. Lee, P. F. Pagoria, A. R. Mitchell and R. Gilardi, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, 38, 1227-1230.
- [7] P. F. Pagoria, A. R. Mitchell and R. D. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2934-2935.
- [8] G. Herve, C. Roussel and H. Graindorge, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 3177-3181, S3177/3171-S3177/3151.
- [9] I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, G. P. Popova and S. A. Shevelev, *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 253-254.
- [10] J. W. A. M. Janssen, H. J. Koeners, C. G. Kruse and C. L. Habrakern, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1777-1782.
- [11] G. T. Morgan and I. Ackerman, *J. Chem. Soc., Trans.* **1923**, 123, 1308-1318.
- [12] J.-h. Yi, S.-q. Hu, S.-n. Liu, D.-l. Cao and J. Ren, *Hanneng Cailiao* **2010**, 18, 252-256.
- [13] I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, I. O. Kortusov, G. P. Popova, V. V. Kachala and S. A. Sheveleva, *Russ. Chem. Bull.* **2010**, 59, 1786-1790.
- [14] I. J. Ferguson, K. Schofield, J. W. Barnett and M. R. Grimmett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 672-675.
- [15] I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, G. P. Popova and S. A. Shevelev, *Mendeleev Commun.* **2011**, 21, 149-150.
- [16] P. Cohen-Fernandes, C. Erkelens, C. G. M. Van Eendenburg, J. J. Verhoeven and C. L. Habraken, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4156-4160.
- [17] Z. J. Fang, J. Chen and F. P. Li, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 314-316.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [19] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [20] NATO, *Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests*, **1999**.

- [21] NATO, *Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests*, **2002**.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2003**.
- [23] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson and J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619; b) J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
- [24] a) E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005-1013; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079; c) B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 445-458.
- [25] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales and D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [26] a) M. Suceśka, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197-202; b) M. Suceśka, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, *24*, 280-285; c) M. Suceśka, *Mater. Sci. Forum* **2004**, *465-466*, 325-330.
- [27] a) J. S. Murray, P. Lane and P. Politzer, *Mol. Phys.* **1995**, *85*, 1-8; b) P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. Edward Grice and M. C. Concha, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *573*, 1-10; c) B. M. Rice and J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1770-1783.
- [28] P. Sjöber and T. Brinck in *HardSurf prgramm, Vol.* **2010**.
- [29] a) C. L. Habraken and J. W. A. M. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3081-3084; b) R. Huttel and F. Buchele, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1586-1590.



## **Lebenslauf**

### **Alexander Penger**

Konrad-Peutinger-Str.19  
81373 München

Email:	pench@cup.uni-muenchen.de
Geburtstag	08. April 1982
Geburtsort	Moosburg a. d. Isar
Nationalität	Deutsch
Familienstand	ledig

### **Ausbildung**

2008–2011	Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl von Prof. Dr. T. M. Klapötke Ludwig-Maximilians-Universität München
2008	<i>Master of Science</i> (M. Sc.), Ludwig-Maximilians-Universität München
2006–2008	Studium Chemie (Hauptstudium) Ludwig-Maximilians-Universität München
2006	<i>Bachelor of Science</i> (B. Sc.), Ludwig-Maximilians-Universität München
2002–2006	Studium Chemie und Biochemie (Grundstudium) Ludwig-Maximilians-Universität München
2002	Zivildienst Heiliggeistspital Freising
2001	<i>Abitur</i> Gabelsberger Gymnasium Mainburg

### **Auszeichnungen**

2008	Römerpreis
2009	Preis für Posterpräsentation ( <i>New Trends in Energetic Material Research 2009</i> )

**Alexander Penger**

München, den 22. September 2011

**Publikationen und Präsentationen**

- [1] Synthesis and characterization of 5-amino-1,4-dimethyltetrazolium 5-nitrotetrazolate, T.M. Klapötke; K. Karaghiosoff; P. Mayer; A. Penger; J.M. Welch; *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2006**, 31(3), 188–195.
- [2] Neutral mono- and cationic bis-aziridine d6-metal complexes of the type  $[(\pi\text{-arene})\text{M}(\text{Az})\text{Cl}_2]$  and  $[(\pi\text{-arene})\text{M}(\text{Az})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  ( $\pi\text{-arene}/\text{M} = \eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6/\text{Ru}; \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5/\text{Rh, Ir}$ ), R. Bobka; J.N. Roedel; B. Neumann; C. Krinninger; P. Mayer; S. Wunderlich; A. Penger; I.P. Lorenz; *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2007**, 633(11–12), 1985–1994.
- [3] Salts of methylated 5-aminotetrazoles with energetic anions, K. Karaghiosoff; T.M. Klapötke; P. Mayer; C.M. Sabate; A. Penger; J.M. Welch; *Inorganic chemistry*, **2008**, 47(3), 1007–1019.
- [4] Synthesis, structure, chemical and energetic characterization of 1,3-dinitramino-2-nitroxyp propane, T.M. Klapötke; A. Penger; S. Scheutzow; L. Vejs; *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2008**, 634(15), 2994–3000.
- [5] Energetic salts of low-symmetry methylated 5-aminotetrazoles, T.M. Klapötke; C.M. Sabate; A. Penger; M. Rusan; J.M. Welch; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 7, 880–896.
- [6] Solid nitroglycerine analoga with improved energetic properties, A. Penger; T. Altenburg; S. Scheutzow; L. Vejs; T.M. Klapötke; 12<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 1–3, **2009**.
- [7] Primary nitramines related to nitroglycerine: 1-nitramino-2,3-dinitroxyp propane and 1,2,3-trinitraminop propane, T. Altenburg; T.M. Klapötke; A. Penger; *Central European Journal of Energetic Materials*, **2009**, 6(3–4), 255–275.
- [8] Nitrogen-rich salts of N,N'-dinitroguanidine, T. Altenburg; T.M. Klapötke; N. Latypov; A. Penger; J. Stierstorfer; 13<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 21–23, **2010**.
- [9] Metal salts of N,N'-dinitroguanidine as colorants and NIR illuminants, T. Altenburg; A. Penger; S. Scheutzow; T.M. Klapötke; 13<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 21–23, **2010**.
- [10] Two outstanding explosives based on 1,2-dinitroguanidine: ammonium-dinitroguanidine and 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane, T. Altenburg; T.M. Klapötke; A. Penger; J. Stierstorfer; *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2010**, 636(3–4), 463–471.
- [11] 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (APX) – A powerful high explosive, T. Altenburg; T.M. Klapötke; A. Penger; Energetic Materials, Gordon Conference, Tilton School, Tilton, NH, USA, Juni 13–18, **2010**.
- [12] Modified nitramines with low sensitivity, T.M. Klapötke; A. Penger; C. Pflüger; 14<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 13–15, **2011**.